

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Hervé FUZELLIER

PREMIERE THÈSE

RECHERCHES SUR L'INSERTION
D'OXYDES ET D'ACIDES DANS LE GRAPHITE

DEUXIÈME THÈSE

RÉACTIONS D'INSERTION DANS LES CHALCOGÈNURES

soutenue le 9 Mars 1974 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

MM. J. AUBRY	Président
A. HEROLD	
P. HAGENMULLER	Examineurs
A. POTIER	

THÈSES

présentées à
L'UNIVERSITÉ DE NANCY I
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
par
Hervé FUZELLIER

PREMIÈRE THÈSE
RECHERCHES SUR L'INSERTION
D'OXYDES ET D'ACIDES DANS LE GRAPHITE

DEUXIÈME THÈSE
RÉACTIONS D'INSERTION DANS LES CHALCOGÈNURES

soutenue le 9 Mars 1974 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

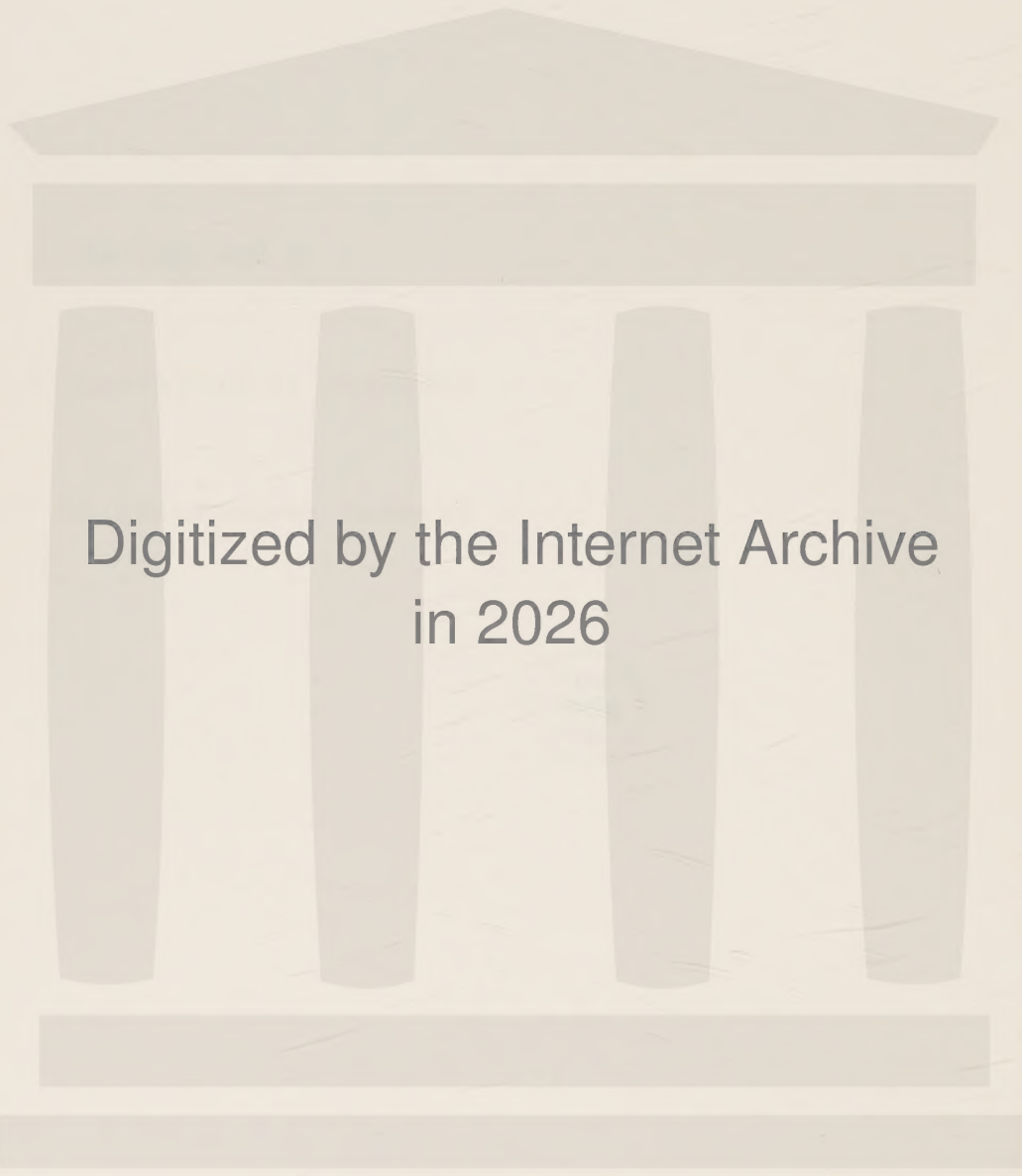
MM. J. AUBRY	Président
A. HEROLD	
P. HAGENMULLER	Examineurs
A. POTIER	



A MON MAITRE

Monsieur le Professeur A. HEROLD

Hommage respectueux et reconnaissant



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551912_0047

A mes parents

A ma femme

A François et Sophie

A tous les miens

A mes Amis

- AVANT - PROPOS -

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Université de Nancy I, sous la direction de Monsieur le Professeur A. HEROLD.

Que mon maître trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide constante et efficace qu'il m'a apportée au cours de mes recherches.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Doyen J. AUBRY de me faire l'honneur de présider mon Jury.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER de la Faculté des Sciences de Bordeaux, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur A. POTIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier d'avoir accepté de faire partie de mon Jury. Ses conseils avisés et son expérience des acides minéraux m'ont été très profitables lors de mes débuts.

Il m'est agréable de remercier tous mes camarades qui ont contribué à l'élaboration de ce travail et qui m'ont aidé dans la réalisation matérielle de ce mémoire,
et plus particulièrement :

MM. J. CONNARD et A. THOMY, Maîtres de Recherches au C.N.R.S.

MM. P. GRANGER, M. GOURDJI, M. ZANNE, P. VITSE, B. WYNCK

Mlle ANTONI, M. CHANOT

- SOMMAIRE -

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	
A - <u>TECHNIQUES D'ETUDE ET DE PREPARATION DES COMPOSES LAMELLAIRES</u>	
1) <u>Préparation</u>	3
2) <u>Caractérisation</u>	3
Analyse chimique - Thermogravimétrie	5
Dilatométrie - Radiocristallographie	8
3) <u>Produits mis en oeuvre</u>	8
B - <u>PREPARATION, COMPOSITION ET STABILITE DES COMPOSES LAMELLAIRES</u>	
I - <u>ELEMENTS DE LA COLONNE V</u>	10
1) <u>Action des oxydes et acides de la colonne V sur le graphite</u>	10
Sorption superficielle de $P_{40}^{O_{10}}$	11
2) <u>Etude du système "Graphite - N_2O_5 - H_2O"</u>	13
a) Rappel des travaux antérieurs	13
b) Insertion de N_2O_5	14
c) Insertion de HNO_3 pur	17
d) Insertion d'oléums nitriques	20
e) Insertion de l'acide nitrique dilué	21
f) Conclusion	25
II - <u>ELEMENTS DE LA COLONNE VI</u>	28
1) <u>Action des oxydes et acides de la colonne VI sur le graphite</u>	28

2) <u>Etude du système "Graphite - SO₃ - H₂O"</u>	29
a) Introduction	29
b) Composés graphite - SO ₃	29
c) Insertion de SO ₃ dans les carbones mal organisés	35
d) Insertion d'oléums sulfuriques dans le graphite	37
e) Conclusion	38
3) <u>Insertion de l'acide chlorosulfonique dans le graphite</u>	42
4) <u>Composés graphite - SeO₃</u>	43
5) <u>Composés graphite - CrO₃</u>	44
6) <u>Composés graphite - MoO₃</u>	48
III - <u>ELEMENTS DE LA COLONNE VII</u>	49
1) <u>Action des oxydes et acides de la colonne VII sur le graphite</u>	49
2) <u>Composés graphite - HClO₄</u>	50
3) <u>Composés graphite - Cl₂O₇</u>	52
4) <u>Composés graphite - Re₂O₇</u>	55
IV - <u>ASPECT CINETIQUE DES REACTIONS D'INSERTION</u>	60
V - <u>SYNTHESE DES RESULTATS</u>	61
VI - <u>PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSES LAMELLAIRES</u>	
I - <u>PROPRIETES ELECTRIQUES</u>	63
1) <u>Mesures de résistivité électrique</u>	71
2) <u>Mesures d'Effet Hall</u>	71

II - <u>PROPRIETES MAGNETIQUES</u>	74
1) <u>Mesures de susceptibilité magnétique</u>	74
2) <u>Etude par résonance magnétique nucléaire</u>	76
a) RMN de l'azote	76
b) RMN du proton	77
III - <u>PROPRIETES OPTIQUES</u>	
1) <u>Aspect des échantillons</u>	86
2) <u>Absorption infrarouge</u>	87
3) <u>Etude au microscope électronique à balayage</u>	90
IV - <u>STRUCTURE</u>	96
1) <u>Composés graphite - N₂O₅ - H₂O</u>	98
2) <u>Composés graphite - SO₃</u>	103
3) <u>Composés graphite - CrO₃</u>	112
D - <u>CONCLUSION</u>	113
E - <u>ANNEXES</u>	
I - <u>METHODES D'ETUDE</u>	116
1) Tube à deux boules	116
2) Thermobalance Mac Bain	117
3) Dilatométrie sur pyrographite	117
II - <u>ESSAIS D'INSERTION</u>	118
III - <u>PREPARATION DE N₂O₄, N₂O₅ ET HNO₃ 100%</u>	120
IV - <u>PREPARATION DE SO₃, SeO₃, H₂SeO₄, TeO₃</u>	124
V - <u>PREPARATION DE Cl₂O₇, HClO₄</u>	129
VI - <u>COURBES CINETIQUES D'INSERTION</u>	132
F - <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	

- INTRODUCTION -

Le présent travail fait partie d'un ensemble de recherches effectuées au laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Université de Nancy I sur les composés lamellaires du graphite.

Sous l'action d'oxydants puissants, les quatre électrons du carbone peuvent être impliqués dans des liaisons σ , il n'y a plus d'électrons mobiles π donc plus de conductibilité électrique. Les produits formés : oxyde et fluorure de graphite sont caractérisés par des feuillets carbonés plissés (1).

Par contre, des corps de grande affinité électronique peuvent prélever des électrons de la bande de valence sans modifier la structure des feuillets graphitiques. Les molécules pénètrent entre les plans carbonés pour former des composés lamellaires vrais, bons conducteurs de l'électricité (2)(3)(4)(5)(6).

Lorsque Monsieur le Professeur A. HEROLD nous a proposé en 1965 d'étudier l'insertion des oxydes minéraux dans le graphite, les données sur ce sujet étaient très fragmentaires :

- En 1953, CROFT (2) avait préparé un produit formulé $C_{6,8}CrO_3$ par action directe de CrO_3 sur le graphite vers $200^\circ C$.
- Ce même auteur (2) signalait l'insertion des oxydes suivants Sb_2O_4 , MoO_3 et Re_2O_7 (composition voisine de : $C_{100}^{MoO_3}$, $C_{500}^{Sb_2O_4}$)
- D'autre part, HENNIG (3) obtenait en 1965, un composé d'insertion, de couleur bleu acier, auquel il attribuait la formule $C_9N_2O_5$.

Au cours d'essais préliminaires, nous avons essayé de définir les conditions d'obtention de nouveaux composés lamellaires "Graphite - Oxyde", en nous limitant à l'action directe du réactif, liquide ou sous forme de vapeurs, sur le graphite. Une étude systématique nous a permis de préparer de nouveaux composés d'insertion avec les corps suivants : N_2O_5 pur (8), SO_3 (8), SeO_3 , CrO_3 (2,7), MoO_3 (2), Cl_2O_7 (8), Re_2O_7 , Mn_2O_7 .

Par contre, avec un grand nombre d'oxydes, nous n'avons pu observer que la réduction au degré d'oxydation inférieur :

N_2O_4 , P_4O_{10} , As_2O_5 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , BiO_2 , V_2O_5 , SO_2 , SeO_2 , TeO_2 , TeO_3 , I_2O_5 , HgO , B_2O_3 , OsO_4 (Annexe II).

LES OXYDES SUPERIEURS SUSCEPTIBLES DE S'INSERER DANS LE GRAPHITE SONT EN GENERAL VOLATILS ET PRESENTENT LE CARACTERE D'ACIDE DE LEWIS.

On peut remarquer la grande analogie entre les deux séries de composés lamellaires : "Graphite - Oxyde" et "Graphite - Acide". Cependant, l'insertion des acides (cf. ci-dessous) nécessite, en principe, une oxydation chimique ou électrochimique (3)(4)(5)(6) HNO_3 (6)(9), H_3AsO_4 (6), H_3PO_4 (6), $H_4P_2O_7$ (6), H_2SO_4 (6)(5)(3)(10), HSO_3Cl (5), $HClO_4$ (6)(10), HIO_4 (5).

Afin de comparer ces deux types de composés lamellaires nous avons étudié l'action de quelques oléums sur le graphite et incidemment complété certains résultats sur l'insertion des acides.

Nous examinerons donc successivement les conditions de préparation et de stabilité des nouveaux composés lamellaires puis leurs propriétés et leurs structures.

TECHNIQUES D'ETUDE ET DE PREPARATION

DES

COMPOSES LAMELLAIRES

1) Préparation

Les composés d'insertion sont préparés par action directe de l'oxyde ou de l'acide liquide sur le graphite. L'excès de réactif est éliminé soit par distillation, soit par filtration sous courant d'air sec ou centrifugation en ampoule scellée (fig. p. 4).

La sorption ou la désorption progressive du réactif est réalisée en phase vapeur, elle permet de mettre en évidence des composés de stade supérieur sur les courbes isothermes ou isobares.

L'action successive de la vapeur diluée puis du liquide permet de préparer sans explosion des composés très instables comme $C_{12}Cl_2O_7$.

Les oxydes supérieurs sont en général peu stables et très hygroscopiques, les expériences doivent être réalisées dans un appareillage étanche en verre Pyrex.

Le tube à deux boules (11) (fig. p. 4) et ses variantes (Annexe I) permet de réaliser commodément l'insertion progressive de réactif volatil en gardant constante la pression de vapeur saturante du réactif ou la température de l'échantillon.

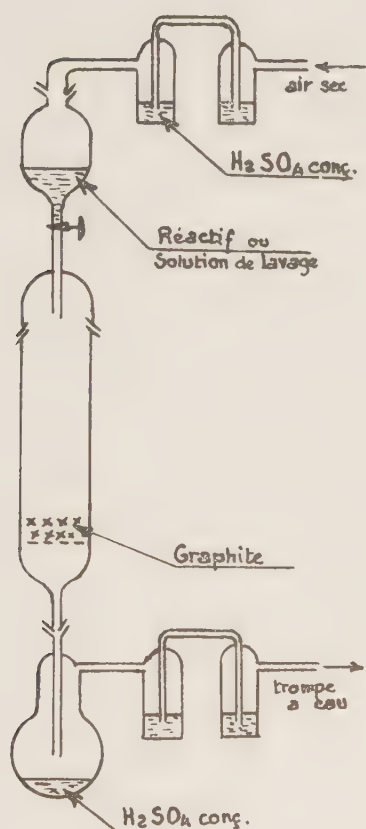
2) Caractérisation

Analyse Chimique

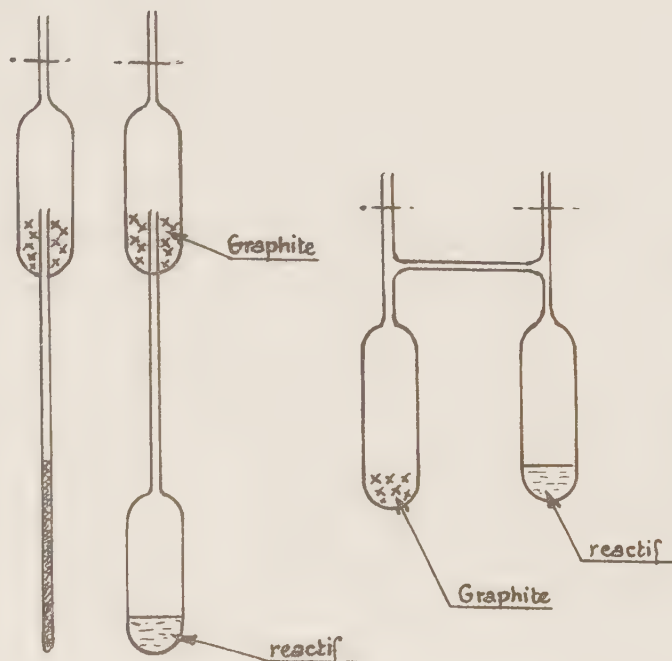
Après pesée en atmosphère anhydre, les composés lamellaires sont généralement analysés par dosage acidimétrique classique. Le produit est lavé à l'eau distillée puis traité à l'ébullition par une solution de KOH N/5 décarbonatée. Ces opérations permettent d'extraire environ 95 % du réactif inséré, le dosage en retour est effectué par H_2SO_4 N/5 en présence d'hélianthine.

PREPARATION DES COMPOSES

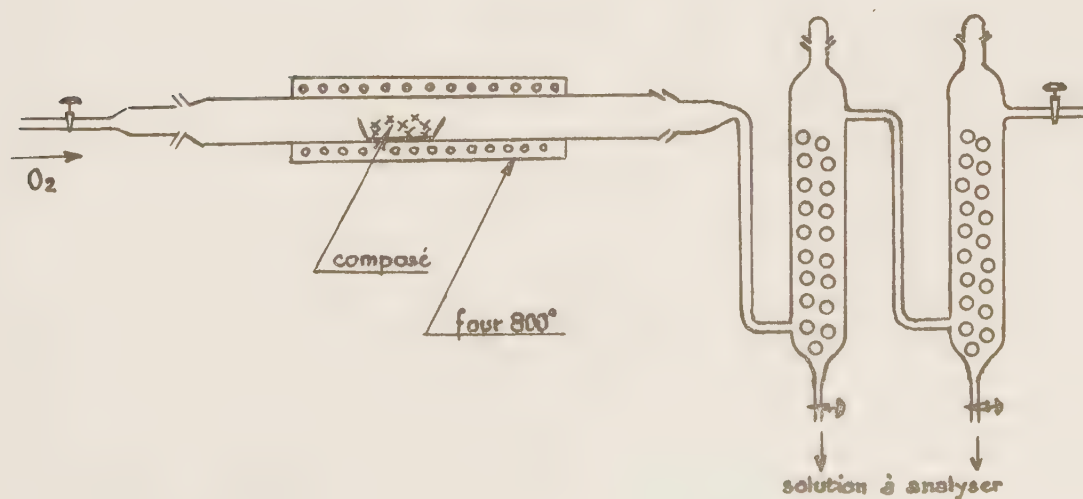
Phase liquide



Phase vapeur



ANALYSE DES COMPOSES



En brûlant le composé résiduel, sous courant d'oxygène (schéma p. 4) on recueille une dernière fraction du réactif, dosé comme précédemment. Bien que le bilan global reste déficitaire de 1 à 2 % on peut affirmer que la majeure partie du réactif interlamellaire a même composition que le réactif libre.

Thermogravimétrie

Lorsque le réactif présente une tension de vapeur notable à température ambiante, il est commode d'étudier sa sorption ou sa désorption à l'aide d'une balance de type "Mac Bain".

On enregistre en continu les variations de masse de l'échantillon placé dans une enceinte étanche, la température T_R du réactif est maintenue constante ce qui permet d'établir une pression constante de vapeur saturante P_R tandis que l'on fait varier la température T_G de l'échantillon (Annexe I). (fig. p. 6).

Dilatométrie

La dilatation du graphite selon l'axe $\vec{C}$, au cours de l'insertion, peut être mesurée directement sur des morceaux de pyrographite (Annexe I) (fig. p. 7).

La dilatation macroscopique $\Delta L = L - L_0$ est liée à la formation d'un composé lamellaire de stade n par la relation

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{di - 3,35}{n \cdot 3,35}$$

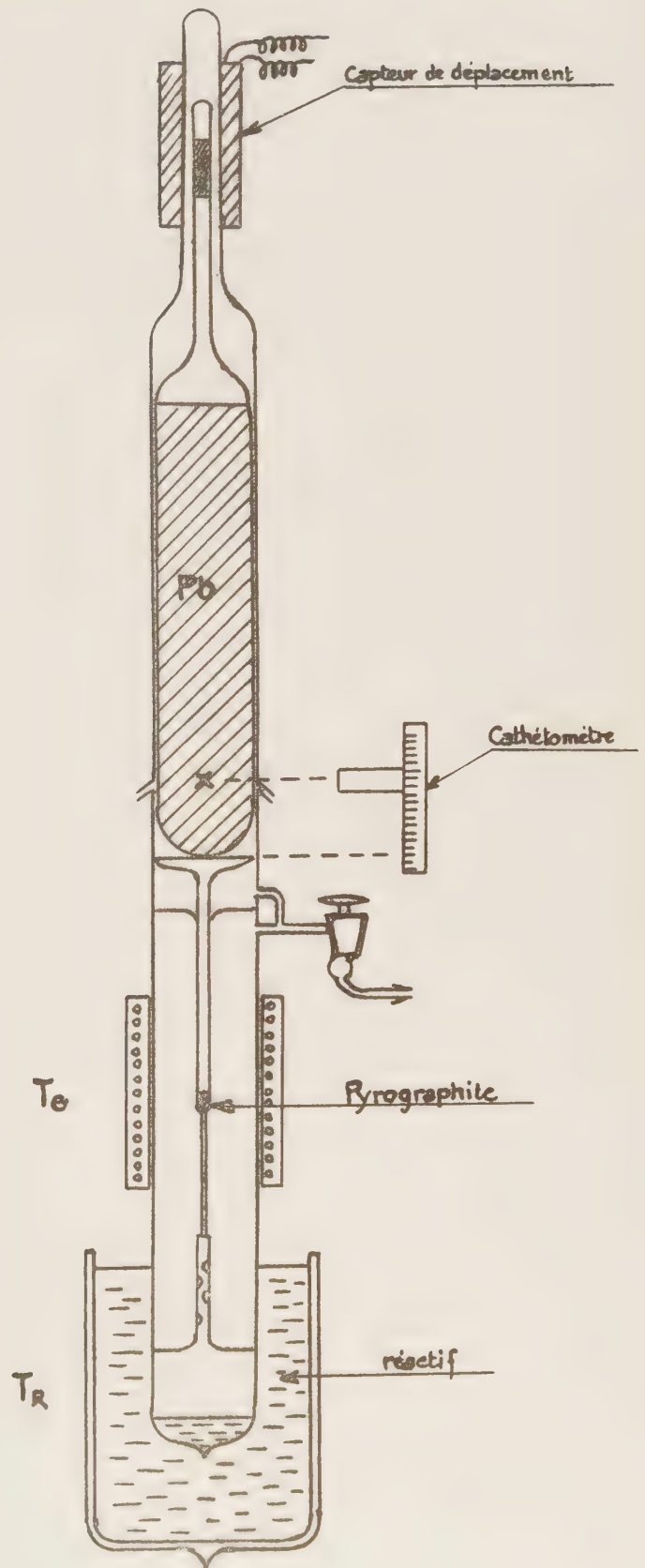
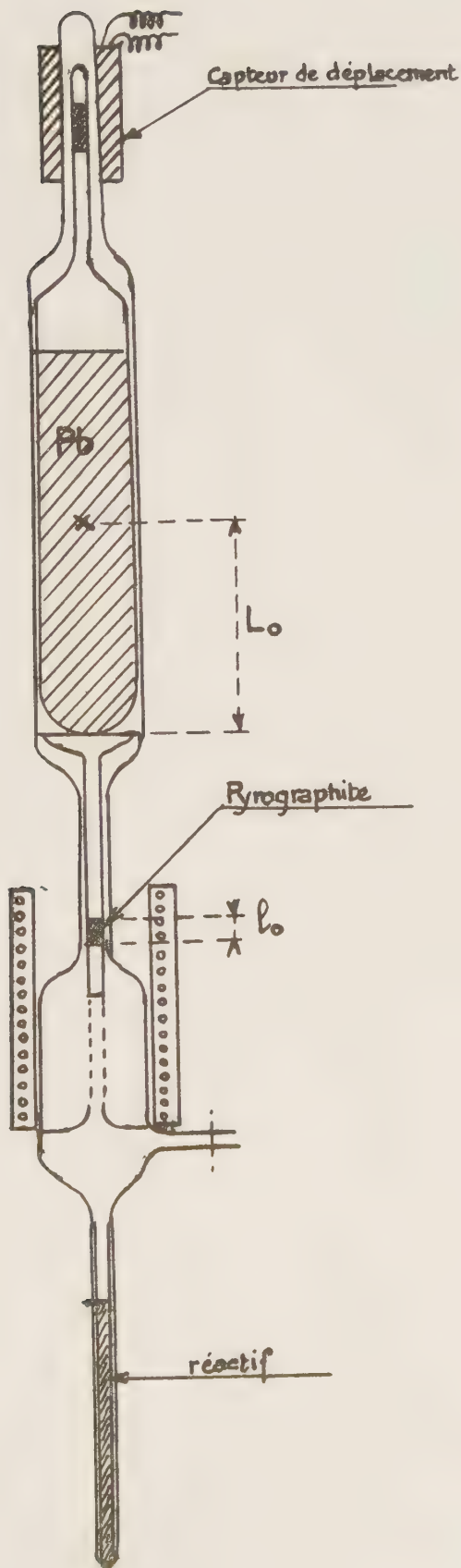
(di = distance interplanaire ou distance entre deux couches carbonées adjacentes à une couche de réactif inséré).

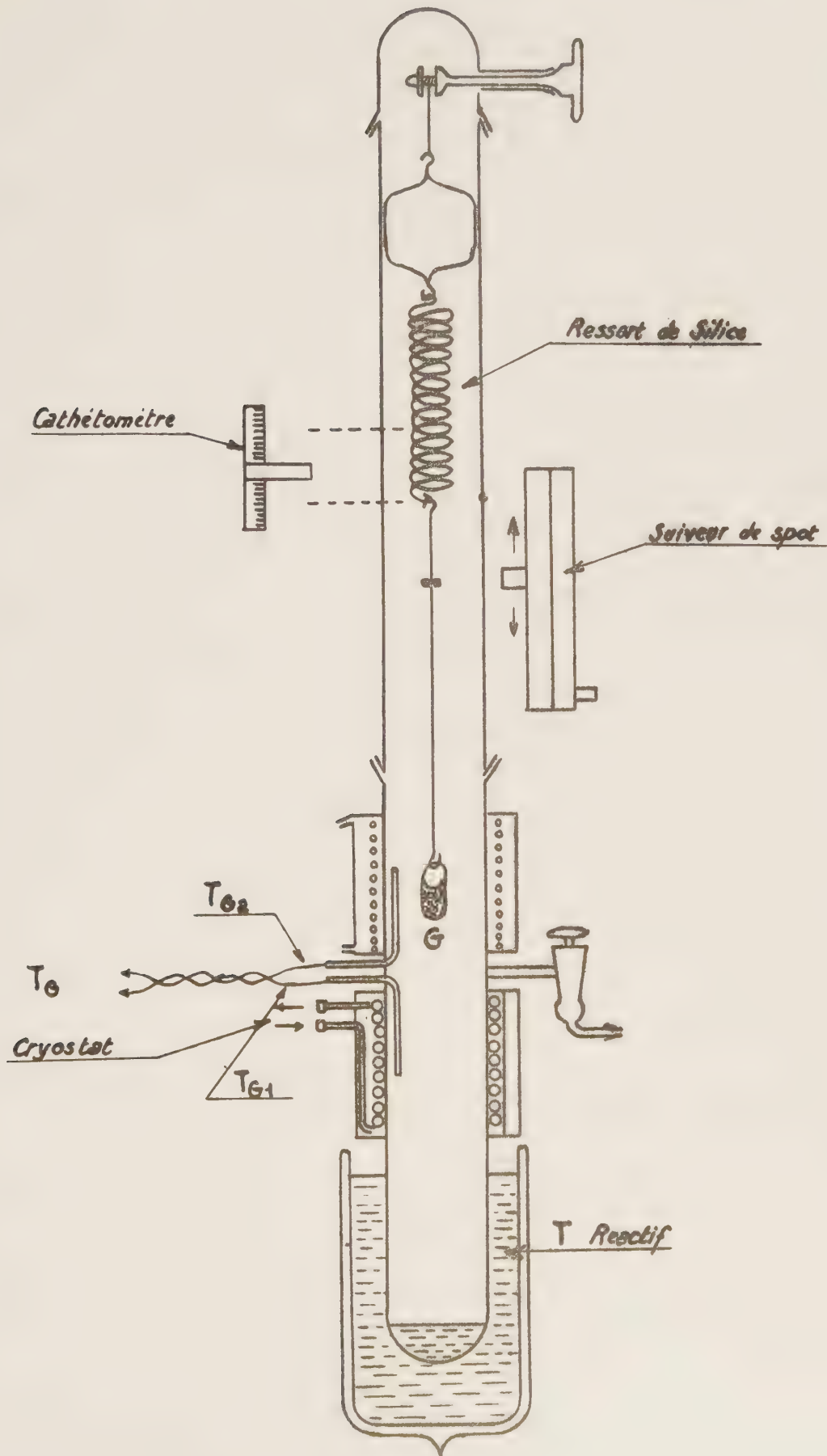
Radiocristallographie

Les divers composés lamellaires préparés à partir de graphite purifié de faible granulométrie ($\phi < 40\mu$) sont transférés, sous atmosphère anhydre, dans des tubes en verre de Lindemann, scellés, puis soumis au rayonnement $Cu_{K\alpha}$ d'un appareil C.G.R. Theta 50 équipé d'une chambre photographique Debeye Scherrer.

APPAREILS DE DILATATION

6.





Les clichés présentent des raies fines et ne comportent en général ni les raies 001 du graphite, ni les hkl des réactifs.

Les raies hko du graphite (100 et 110) particulièrement fines et intenses permettent d'affirmer l'existence d'une structure organisée des feuillets graphitiques.

Les raies intenses 001, des clichés de poudre, permettent de déduire la période d'identité selon l'axe C :

$$l_{Cn} = d_i + (n-1)3,35 \text{ \AA} \text{ des composés de stade } n.$$

Rappelons que le stade désigne le nombre de plans graphitiques séparant deux couches successives de réactif interlamellaire.

Les raies 001 ou hko peuvent être isolées à l'aide d'un montage goniométrique, par réflexion, utilisant un compteur proportionnel ; l'axe de rotation de l'échantillon (lamelle de pyrographite) est parallèle ou perpendiculaire à l'axe C.

Pour caractériser complètement un composé défini, il est préférable d'obtenir sur le même morceau de pyrographite : la prise de masse, la dilatation macroscopique et le cliché de diffraction (raies 001).

Dans quelques cas, une étude plus approfondie a été réalisée à l'aide de la microdiffraction électronique ou de la diffraction des rayons X sur cristaux uniques.

3) Produits mis en oeuvre

Les principaux échantillons de carbone utilisés sont :

- graphite naturel de Ceylan purifié* par traitement au chlore à 3000°C puis refroidi sous argon. Les diverses granulométries utilisées sont :

$\phi < 40 \mu$ pour les clichés de Debeye Scherrer

$0,5 < \phi < 1 \text{ mm}$ pour les cinétiques d'insertion et les courbes de désorption.

* Sté Le Carbone Lorraine

- Pyrographite P_1 déposé à 2100°C et recuit sous pression (échantillon P_1 du Groupe Français d'Etude des Carbones)
- Pyrographite PGCCL*, recuit sous 200 atm. à 3000°C
- Carbones tendres de taux de graphitisation variable (g) préparés à partir de cokes de pétrole recuits pendant deux heures à hautes températures**

HTT	1250°C	1600°C	2000°C	2400°C
g	0,04	0,20	0,80	0,87

Les oxydes ou acides commerciaux mis en oeuvre sont des produits pour analyses Prolabo, Merck ou Fluka. Certains réactifs ont dû être préparés au laboratoire (Annexes III, IV, V):

- N_2O_4 - décomposition thermique de N_2O_5 à $210 < T^\circ < 330^\circ C$
- N_2O_5 - déshydratation de HNO_3 100 % par P_4O_{10} sous courant de $O_2 + O_3$
- HNO_3 - distillation sous $P \simeq 760$ torrs, de HNO_3 fumant
- SO_2 - action de H_2SO_4 sur $Na_2S_2O_3$
- SO_3 - déshydratation de H_2SO_4 par P_4H_{10} sous courant d'air sec
- SeO_3 - déshydratation de H_2SeO_4 par P_4H_{10} sous vide
- TeO_3 - dissociation thermique de H_6TeO_6 préparé par oxydation de TeO_2
- Cl_2O_7 - déshydratation de $HClO_4$ 100 % par P_4O_{10} sous $P \simeq 760$ torrs
- $HClO_4$ - distillation sous pression réduite de $HClO_4 + H_2SO_4$

* PGCCL Pyrographite comrime CARBONE LORRAINE

** SERS : Société des Electrodes et Réfractaires Savoie

PREPARATION, COMPOSITION ET STABILITE

DES

COMPOSES LAMELLAIRES

I - ELEMENTS DE LA COLONNE V1) Action des oxydes et acides de la colonne V sur le graphite

W. RUDORFF (6) avait préparé des "nitrates de graphite" à partir de "sulfates de graphite" par échanges d'ions ou par action de HNO_3 concentré sur le graphite ; HENNIG (3) avait signalé l'existence d'un composé $\text{C}_9\text{N}_2\text{O}_5$; comme nous l'exposerons au chapitre suivant, ces produits sont pour la plupart des ternaires du système "graphite - N_2O_5 - H_2O ".

Nous avons vérifié l'absence de réaction de N_2O_4 avec le graphite dans les mêmes conditions que pour N_2O_5 (Annexe II).

W. RUDORFF (6) a montré que les acides H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_7$ et H_3AsO_4 ne s'insèrent qu'en présence d'oxydants.

SI AUCUNE INSERTION N'A PU ETRE OBSERVEE AVEC P_4O_{10}
NOUS AVONS MIS EN EVIDENCE UN PHENOMENE INEDIT, L'ADSORPTION SUPERFICIELLE DE CET OXYDE SUR LE GRAPHITE AVEC APPARITION DE TEINTES D'INTERFERENCES (cf. ci-dessous).

L'hémipentoxyde d'arsenic, solide amorphe, chauffé en mélange intime avec du graphite, en tube scellé est réduit en sesquioxyde et en arsenic élémentaire à température élevée (Annexe II).

R. CROFT (2) avait signalé la formation d'un composé "graphite - Sb_2O_4 " bien que la teneur en oxyde soit très faible ($\text{C}/\text{Sb}_2\text{O}_4 \simeq 500$).

En examinant l'action des oxydes d'antimoine (Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5) sur le graphite dans une gamme étalée de températures (Annexe II) nous n'avons pu observer que la réduction des oxydes au degré d'oxydation inférieur.

Ce résultat était prévisible étant donné le caractère peu volatil et très faiblement acide de Sb_2O_5 qui n'existe en solution que sous forme d'ions antimoniates $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$.

Des résultats analogues sont obtenus avec les oxydes de bismuth pour des raisons analogues et avec V_2O_5 oxyde peu volatil, quant à Nb_2O_5 et Ta_2O_5 leur volatilité très faible à température élevée ne permet pas d'envisager de réaction d'insertion directe.

Sorption superficielle de P_4O_{10}

Des paillettes de graphite naturel mises en présence de vapeur de P_4O_{10} pendant plusieurs heures (Annexe II) présentent des colorations diverses : soit homogène bleu acier, brun foncé (analogues à celle d'un composé lamellaire), soit hétérogènes, les paillettes présentant toutes les colorations du spectre.

Le graphite de faible granulométrie conserve par contre son aspect initial, aucune modification de structure n'apparaît sur les clichés de Debeye Scherrer. Si la réaction en phase vapeur se prolonge, les paillettes perdent toute coloration, la prise de masse devient négligeable (Annexe II).

Cette sorption superficielle est liée à l'existence de deux variétés allotropiques de l'anhydride phosphorique (à 250°C les tensions de vapeur sont respectivement de 23 torrs et 10^{-2} torr pour les variétés métastable et stable). En évaluant la surface du graphite à $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ et la densité de l'anhydride vitreux à $d = 2,72 \text{ g/cm}^3$, on peut calculer l'épaisseur de la couche vitreuse à environ 200 Å.

Cette adsorption est à rapprocher de l'effet inhibiteur des phosphates sur l'oxydation du graphite. Une application intéressante serait l'utilisation de P_4O_{10} sorbé sur des graphites exfoliés pour la déshydratation des gaz.

2) Etude du système Graphite - N_2O_5 - H_2O

a) Rappel des travaux antérieurs

G. HENNIG (3) avait préparé, par action de vapeurs de N_2O_5 sur le graphite, un produit lamellaire de couleur bleu acier formulé $C_9N_2O_5$.

Nous avons constaté que cet échantillon ne pouvait être préparé qu'à partir d'un mélange $N_2O_5 + HNO_3$ ce qui nous a conduit à examiner l'insertion d'oléums nitriques puis de l'acide nitrique pur.

W. RUDORFF (6) avait déjà décrit des "nitrates de graphite" de stade $n = 1, 2, 3, 4, 5$ mais le composé bleu du 1er stade ne pouvait être préparé selon lui, qu'avec un oléum nitrique, c'était donc aussi un composé ternaire "graphite - N_2O_5 - H_2O ".

Ultérieurement, une étude isotherme de sorption désorption de HNO_3 à 96 % conduisait COUTAREL (9) à admettre l'existence de deux produits $C_{12,5}HNO_3$ et $C_{16}HNO_3$ appartenant au 2e stade.

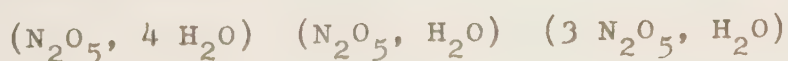
Par ailleurs, UBBELHODE et coll. (5) admettaient pour les composés de stade n la formule générale $C_{6n}HNO_3$.

Selon RUDORFF (6) la structure des "nitrates de graphite" était organisée comme celle des "sulfates de graphite", tandis que PARRY, UBBELHODE et coll. démontraient à l'aide de diagrammes X sur échantillons de pyrographite, que l'acide inséré était dans un état "pseudo-liquide" à température ambiante.

De plus, ces auteurs mettaient en évidence, à basse température, une transformation correspondant à l'organisation du réactif.

Afin de préciser la stoechiométrie, la stabilité et la structure des "nitrates de graphite" nous avons entrepris l'étude du système ternaire "graphite - N_2O_5 - H_2O ".

Le diagramme d'ébullition du système " N_2O_5 - H_2O " présente trois azéotropes pour des pourcentages en N_2O_5 total de 68 %, 85,71 %, et 87,88 % soit les binaires :



L'acide nitrique pur ($T_f = 41,2^\circ\text{C}$) se décompose partiellement au chauffage, le point d'ébullition extrapolé est voisin de $T_{eb} \neq 86^\circ\text{C}$.

L'hémipentaoxyde d'azote, solide blanc, n'est stable qu'au dessous de 0°C à l'abri de la lumière, il fond à 30°C en se décomposant partiellement en $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2\text{O}_4$.

Etant donné l'instabilité thermique des réactifs et des composés lamellaires et aussi des réactions d'oxydoréduction dont l'importance croît avec la température, nous avons choisi de tracer des courbes isobares de sorption désorption qui ont l'avantage de maintenir le réactif à température peu élevée.

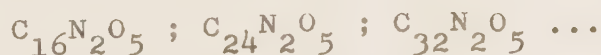
Le système graphite - N_2O_5 - H_2O étant complexe, nous nous sommes limités à :

- une étude polytherme en phase vapeur pour les systèmes graphite - N_2O_5 ; graphite - N_2O_5 - HNO_3 et graphite - HNO_3 pur
- une étude isotherme en phase liquide en faisant varier la concentration du réactif de 60 % à 100 % en N_2O_5 total.

b) Insertion de N_2O_5

L'insertion de l'hémipentaoxyde d'azote. vapeur, dans le graphite est très rapide à 0°C mais le produit limite, de composition approximative $\text{C}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$ n'est obtenu qu'après plus de 24 heures.

Les courbes thermogravimétriques de désorption (fig. p. 15) effectuées sur ce produit de couleur noire, présentent des paliers horizontaux dont l'importance traduit la stabilité thermique et qui correspondent aux compositions :

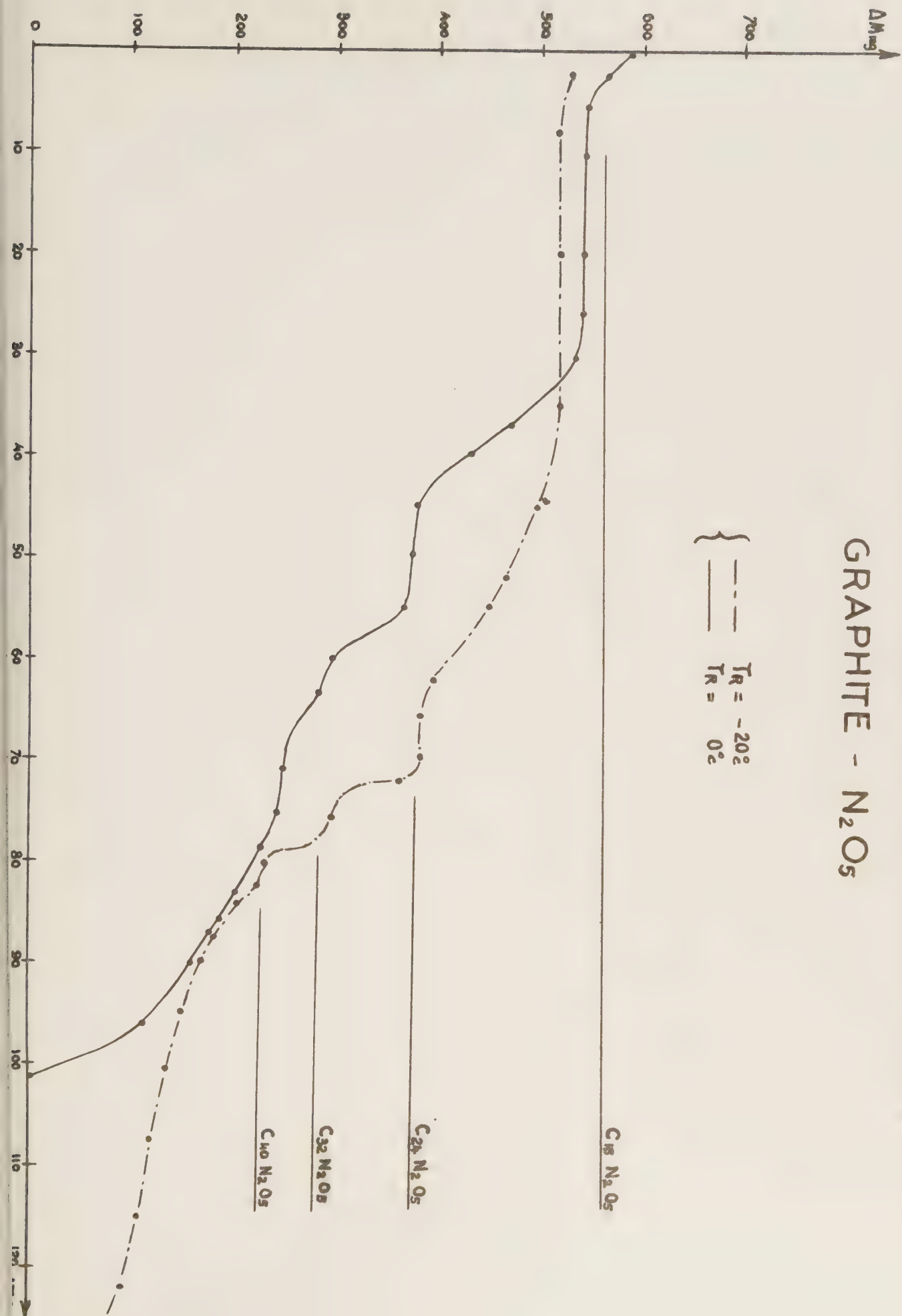


La désorption semble complète dès que la température du composé est supérieure à 100°C ; cependant, dans ces conditions, le réactif en phase vapeur est dissocié en dioxyde d'azote et oxygène ce qui entraîne un déplacement complet de l'équilibre.

Il n'est donc pas possible de tracer des cycles complets de sorption désorption et les formules des composés sont données avec les indices entiers les plus proches des valeurs expérimentales.

COURBES ISOBARES DE DESORPTION GRAPHITE - N_2O_5

$\left\{ \begin{array}{l} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right. \begin{array}{l} T_R = -20^\circ \\ T_R = 0^\circ \end{array}$



COURBES ISOBARES DE DILATATION PG - N₂O₅

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{---} \text{---} \text{---} T_R = -20^\circ \\ \text{---} T_R = 0^\circ \end{array} \right.$$



Les courbes de dilatation sur pyrographite (fig. p.16) présentent une série de paliers comparables à ceux signalés précédemment, pour les valeurs suivantes :

$$\frac{\Delta L}{L_0} \neq 66 \%, 44 \%, 33 \%, 27 \% \dots$$

Les formules des composés comme les dilatations relatives correspondantes sont dans les rapports : 1, 2/3, 1/2, 2/5, 1/3. Si l'on admet l'existence théorique d'un produit plus riche $C_8N_2O_5$ et de $\frac{\Delta L}{L_0} = 133 \%$, ces valeurs sont dans les rapports : 1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5 ... On en déduit que ces composés appartiennent aux stades $n = 2, 3, 4, 5 \dots$ Le composé limite du 1er stade de formule $C_8N_2O_5$ n'existant pas dans la gamme de température étudiée.

On en déduit la distance interplanaire, vérifiée par les résultats des clichés de Debeye Scherrer soit : $d_i = 7,80 \text{ \AA}$.

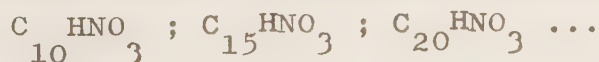
LES COMPOSES GRAPHITE - N_2O_5 DE STADE n ONT DONC UNE FORMULE GENERALE VOISINE DE $C_{8n}N_2O_5$ AVEC $n = 2, 3, 4$ ET COMME DISTANCE INTERPLANAIRE $d_i = 7,80 \text{ \AA}$.

Remarque : Ces composés laissés à l'air (anhydre) se décomposent spontanément, à température ambiante, la désorption est totale en quelques jours.

c) Insertion de HNO_3 pur

Nous avons pu préparer pour la première fois un composé "graphite - acide nitrique" du 1er stade, de couleur bleu acier, par action de l'acide liquide à $-20^\circ C$. La composition du produit d'insertion est voisine de : $4 < C/HNO_3 < 6$. Il est peu stable comme le montrent les courbes de désorption (fig. p.18 - 19).

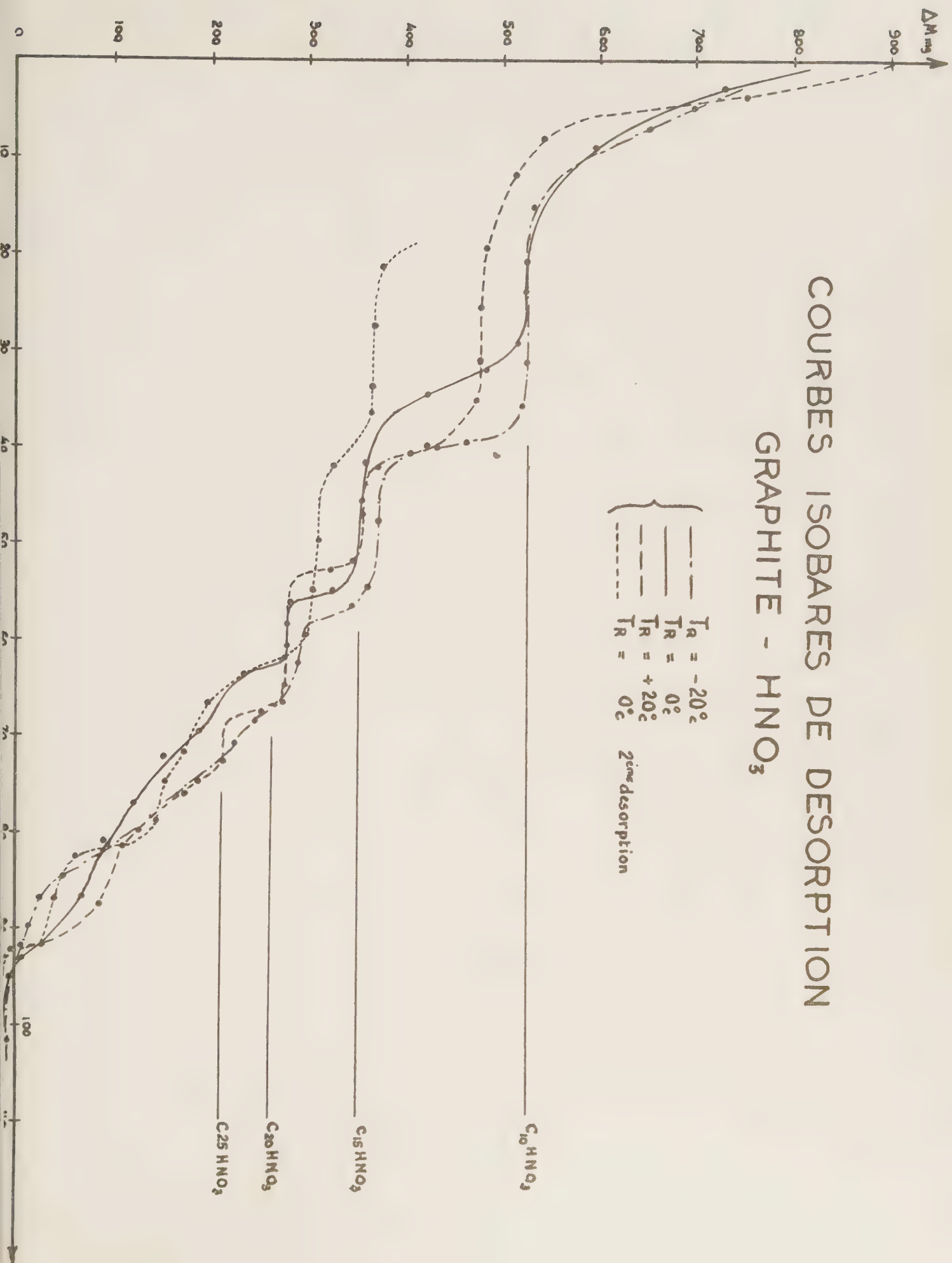
Les paliers sur les courbes thermogravimétriques ou dilatométriques correspondent aux composés de stade $n = 2, 3, 4$ déjà connus, mais permettent de préciser leur composition approximative :



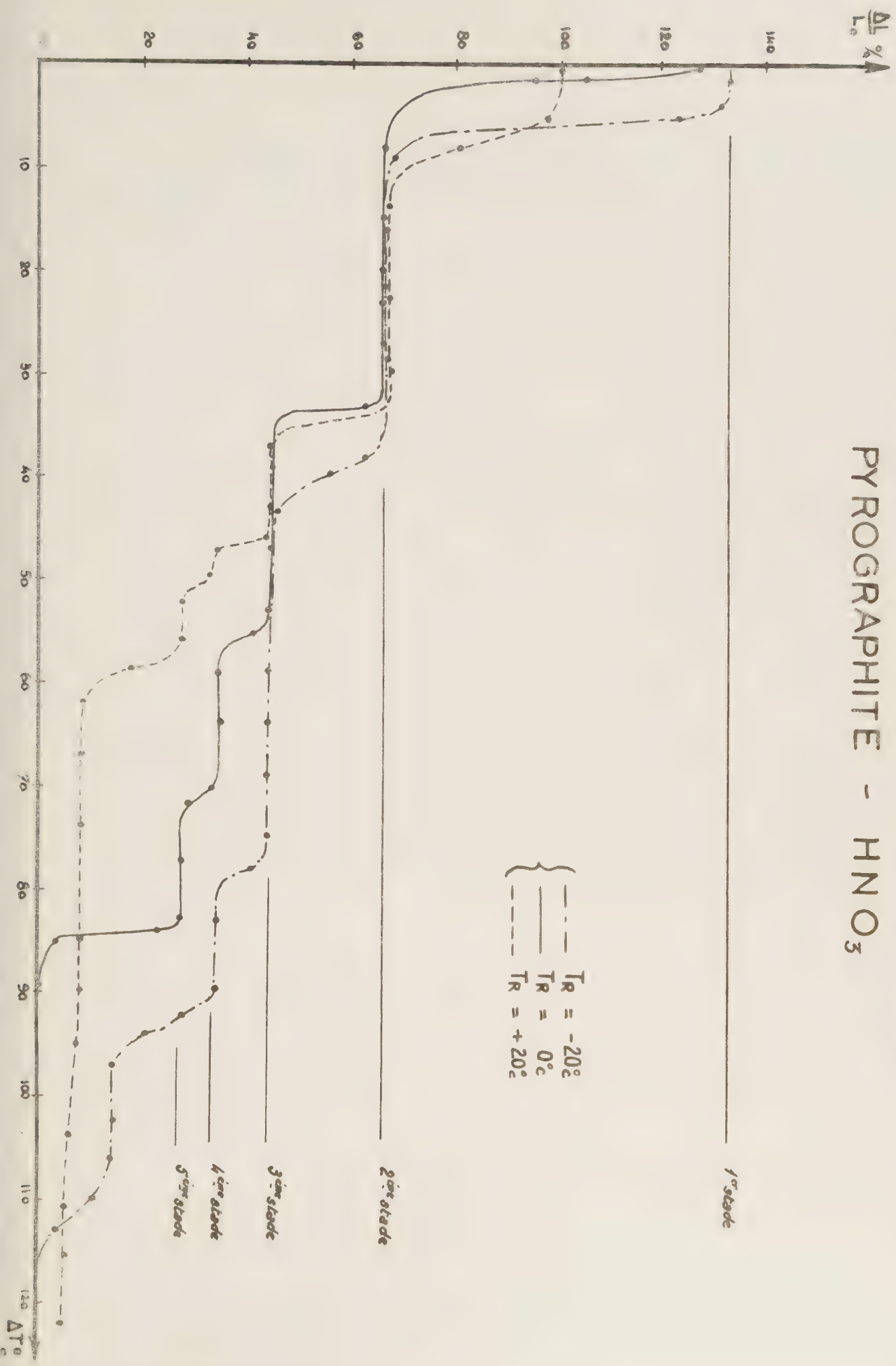
LES COMPOSES "GRAPHITE - HNO_3 " DE STADE $n = 1, 2, 3 \dots$ ONT POUR FORMULE GENERALE $C_{5n}HNO_3$ ET POUR DISTANCE INTERPLANAIRE $d_i = 7,80 \text{ \AA}$.

COURBES ISOBARES DE DESORPTION GRAPHITE - HNO_3

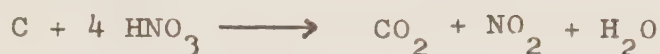
$\left\{ \begin{array}{l} \text{---} T_a = -20^\circ\text{C} \\ \text{---} T_R = 0^\circ\text{C} \\ \text{---} T_R = +20^\circ\text{C} \\ \text{---} T_R = 0^\circ\text{C} \end{array} \right.$
 2^{ème} desorption



COURBES ISOBARES DE DILATATION PYROGRAPHITE - HNO_3



A 100°C, la désorption paraît totale, la perte de masse observée correspond à l'oxydation du graphite par l'acide en donnant principalement (12) :



Ce phénomène est notable dès la température ambiante, comme on peut le constater sur le premier palier ($\approx \text{C}_{10}\text{HNO}_3$) des courbes thermogravimétriques.

Le taux d'oxydation est de l'ordre de quelques pourcents (8 % par exemple en 2 cycles de sorption - désorption) et il permet d'expliquer les résultats discordants des divers auteurs (5)(9).

L. COUTAREL (9) avait étudié l'insertion de HNO_3 à 45°C, température moyenne de la transition 2e - 3e stade. Le produit $\text{C}_{16}\text{HNO}_3$ doit appartenir au 3e stade tandis que celui formulé $\text{C}_{12,5}\text{HNO}_3$ est bien du 2e stade mais présente un taux d'oxydation non négligeable (pour 2,5 % on retrouve $\text{C}_{10}\text{HNO}_3$).

Remarque : La réaction d'insertion en phase liquide ou gazeuse s'accompagne d'un dégagement de dioxyde d'azote, l'acide incolore initialement devient jaune, ceci est dû à la réaction d'oxydoréduction conduisant à la formation d'un macrocation carboné, sujet sur lequel nous reviendrons au cours de l'étude des propriétés physiques de ces composés.

d) Insertion d'oléums nitriques

Dans un appareil contenant des traces d'humidité on constate que l'insertion de N_2O_5 (initialement pur) conduit au composé du 2e stade ($\text{C}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$) puis à un produit intermédiaire entre le 1er et le 2e stade.

L'action sur le graphite des vapeurs émises par une solution d'acide nitrique saturée de N_2O_5 à 0°C permet de former en quelques heures un produit noir du 2e stade, mais plus de 48 Heures sont nécessaires pour obtenir le produit limite du 1er stade, de couleur bleu acier. LES CLICHES DE DEBEYE SCHERRER DE CES PHASES SONT IDENTIQUES A CEUX DES COMPOSES GRAPHITE - N_2O_5 OU GRAPHITE - HNO_3 .

Les courbes isobares de désorption du composé limite présentent des paliers traduisant le passage par les stades $n = 2, 3, 4, 5$ (fig. p.22-23). Les dilatations relatives et les prises de masse sont voisines de celles observées pour N_2O_5 pur.

La thermogravimétrie seule ne permet pas de déterminer la composition de ces produits, en supposant que le réactif inséré ne contient que N_2O_5 ou HNO_3 on aboutit aux formules proposées par HENNIG (3) et UBBELHODE (5) soit $C_{9n}N_2O_5$ et $C_{6n}HNO_3$.

L'analyse des composés du 1er stade préparés en phase liquide à $-20^\circ C$ avec des oléums nitriques de composition variable permet d'établir (fig. p. 24) aux erreurs expérimentales près (2 %) que la composition du réactif inséré varie linéairement avec la concentration de la solution de départ.

En tenant compte des produits limites graphite - N_2O_5 et graphite - HNO_3 , LES COMPOSES LAMELLAIRES DE STADE n "GRAPHITE - OLEUM" EN EQUILIBRE AVEC UN REACTIF DE COMPOSITION $N_2O_5, x H_2O$ PEUVENT ETRE FORMULES :

$$C_{(8+2x)n}(N_2O_5, x H_2O) \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

$$0 \leq x \leq 1$$

La distance interplanaire a pour valeur $d_i = 7,80 \text{ \AA}$.

e) Insertion de l'acide nitrique dilué

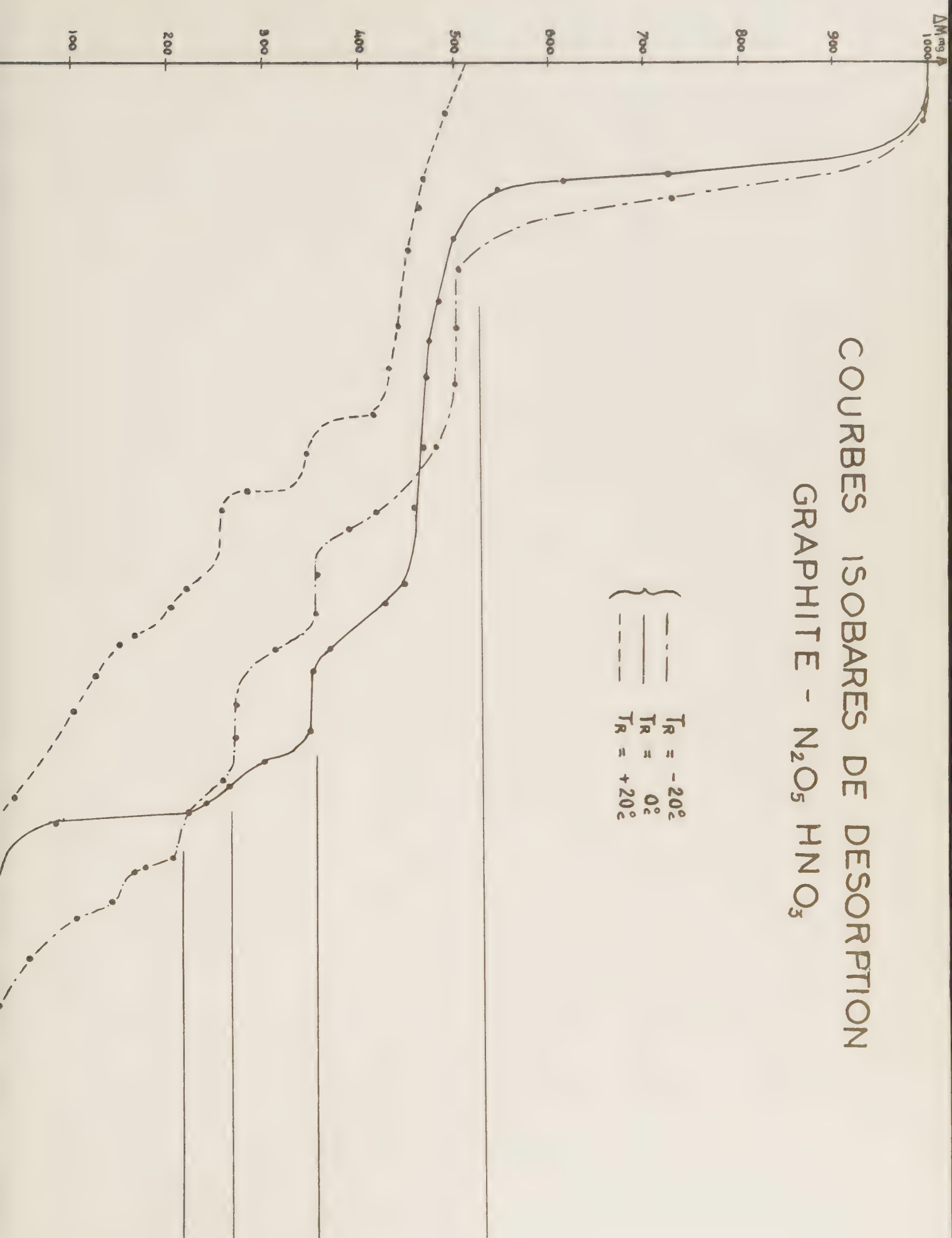
La préparation de "nitrates de graphite" de stade élevé $n = 2, 3, 4, 5$ peut être aussi réalisée par action d'acide nitrique dilué sur le graphite ou en lavant le composé limite par de l'acide moins concentré.

Afin de compléter l'étude du système "graphite - N_2O_5 - H_2O " nous avons repris ces travaux en opérant en phase liquide à $-20^\circ C$ sur des échantillons de pyrographite ; les principaux résultats sont rassemblés ci-dessous :

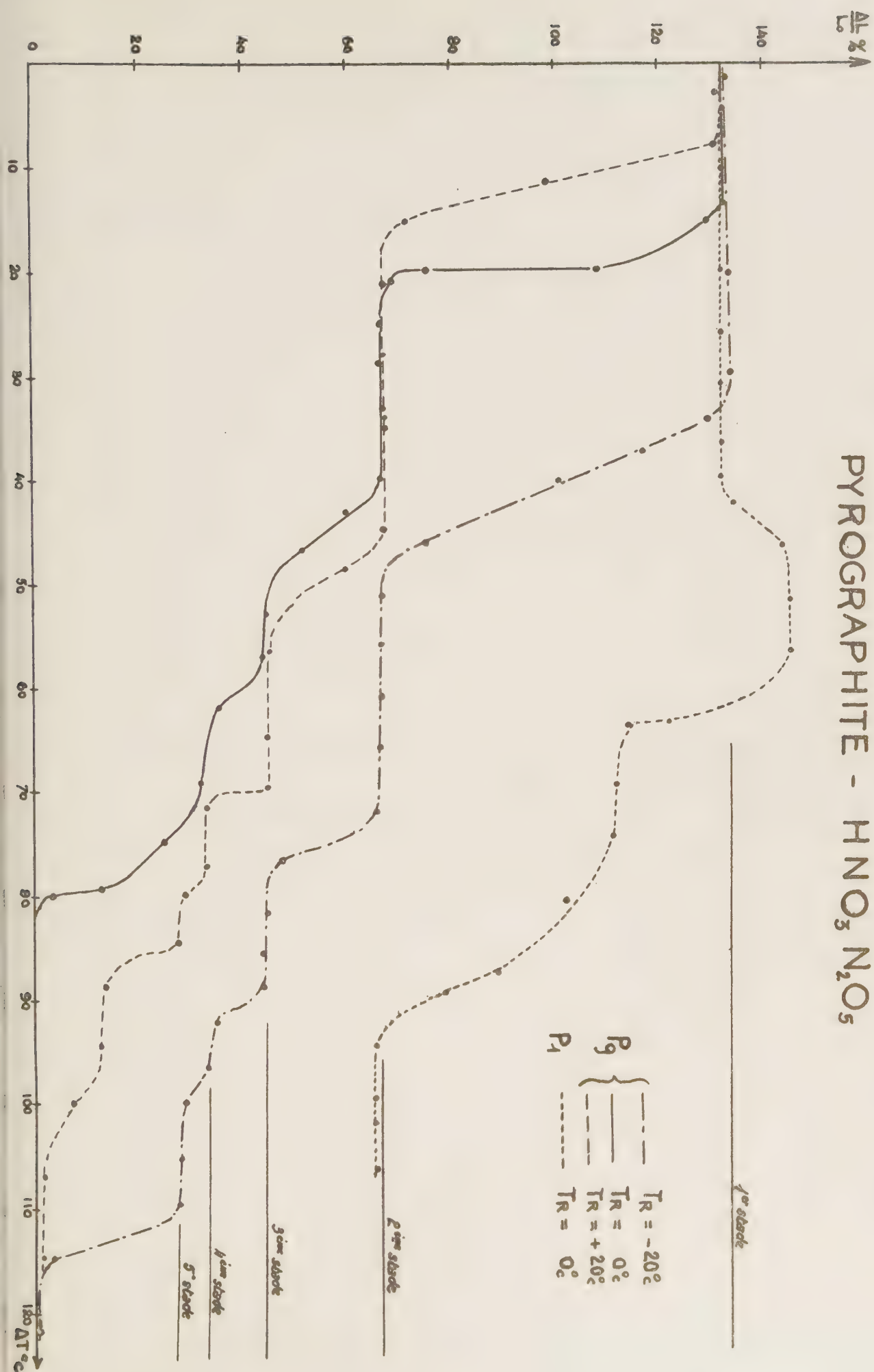
% HNO_3	80 %	85 %	93,5 %	100 %
$\frac{\Delta L}{L_0}$	< 10 %	44 %	66 %	133 %
n (stade)	> 5	3	2	1

COURBES ISOBARES DE DESORPTION GRAPHITE - N_2O_5 HNO_3

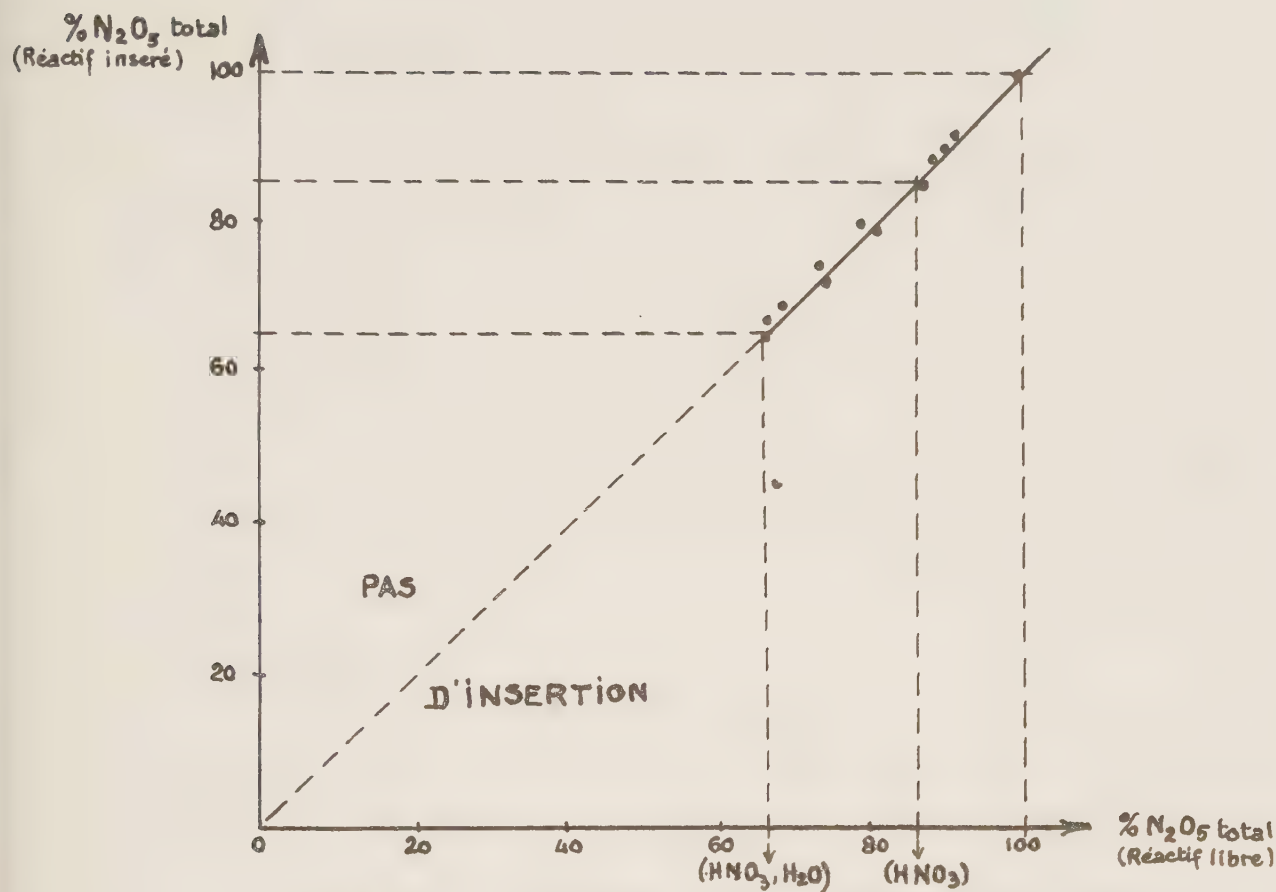
$\left\{ \begin{array}{l} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right. \begin{array}{l} T_R = -20^\circ\text{C} \\ T_R = 0^\circ\text{C} \\ T_R = +20^\circ\text{C} \end{array}$



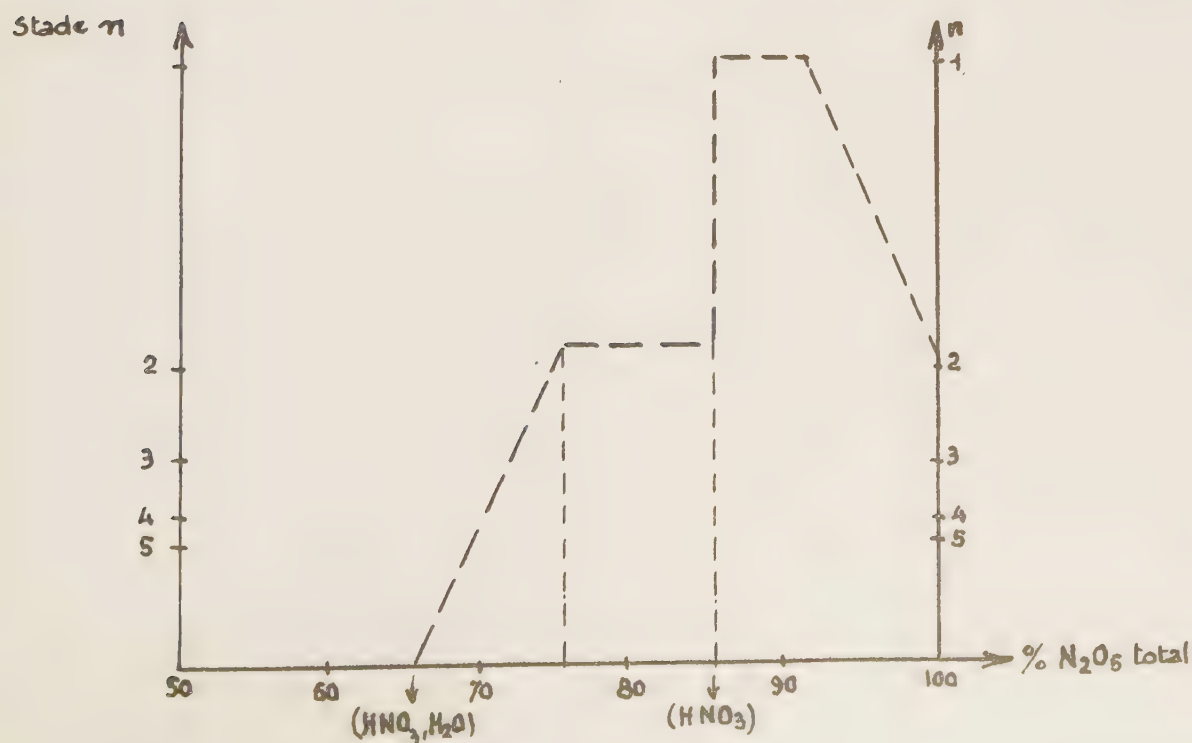
COURBES ISOBARES DE DESORPTION PYROGRAPHITE - $\text{HNO}_3\text{N}_2\text{O}_5$



VARIATION DE COMPOSITION DU RÉACTIF INSÉRÉ



STADE LIMITE EN FONCTION DE LA COMPOSITION



Les mêmes résultats sont obtenus sur du graphite naturel pulvérulent. L'ANALYSE DES COMPOSES PERMET D'ETABLIR QUE LA COMPOSITION DE L'ACIDE INSERE EST IDENTIQUE, EN PREMIERE APPROXIMATION A CELLE DU REACTIF (fig. p. 22).

L'ACIDE NITRIQUE NE S'INSERE DANS LE GRAPHITE QU'A UNE CONCENTRATION SUPERIEURE A 75 % (EN POIDS), VOISINE DE CELLE DE L'ACIDE MONOHYDRATE : HNO_3 , H_2O .

POUR DES CONCENTRATIONS COMPRISES ENTRE 75 % ET 85 %, ON OBTIENT DES COMPOSES DE STADE $n = 3, 4, 5$ OU UN MELANGE DE DEUX STADES SUCCESSIFS.

LORSQUE LA CONCENTRATION EST SUPERIEURE A 85 % IL SE FORME UNIQUEMENT LE COMPOSE DU 2e STADE (85 % HNO_3 composition équivalente à $\text{N}_2\text{O}_5 - 2 \text{H}_2\text{O}$).

f) Conclusion

L'étude du système "graphite - $\text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ " nous a permis de préparer des composés lamellaires nouveaux : "graphite - N_2O_5 ", "graphite - oléums nitriques" et de montrer l'existence du composé du 1er stade "graphite - HNO_3 ".

La variation linéaire de la composition du réactif interlamellaire avec celle du mélange initial ($\text{N}_2\text{O}_5, x \text{H}_2\text{O}$) permet désormais de proposer une formule générale pour tous les composés de stade $n = 1, 2, 3 \dots$ soit :



Les clichés de Debeye Scherrer des composés des quatre premiers stades (tableaux p.26) sont identiques, quelle que soit la composition, pour un stade donné ; ces produits ont donc même structure à température ambiante et même distance interplanare $d_i = 7,80 \text{ \AA}$.

Composés graphite - N_2O_5 - H_2O (Debeye Scherrer)1er stade

I	dÅ	① ② hkl
f	7,82	001
t t f	4,30	
T F	3,89	002
F	2,59	003
M	2,12	G - 100
M	2,04	
t f	1,94	004
f	1,86	
t f	1,64	
f	1,55	005
t t f	1,43	
t t f	1,295	006
t f	1,26	
f	1,22	G - 110
f	1,21	
t f	1,17	
t f	1,11	007
t t f	1,06	
t t f	1,05	
t t f	0,98	008

2e stade

I	dÅ	hkl ①	hkl ②
F	11,20	001	003
t f	4,08		008
T F	3,71	003	009
F	2,78	004	0012
t f	2,225	005	0015
M	2,12	100	G
M	2,05		
t t f	2,04		
f	1,90		
M	1,85	006	0018
t t f	1,79		0019
t t f	1,63		
M	1,59	007	0021
t t f	1,48	008	0024
t t f	1,23	009	0027
M	1,22	110	G
t t f	1,19		0028
f	1,16		0029
t f	1,12	0010	0030
t f	1,06		0032
t t f	1,05	0011	0033
t t f	1,02		
t t f	1,01		

① Indexation d'après les mesures de dilatation

② Indexation d'après PARRY Ubbelhode et coll. (5)

Composés Graphite - N_2O_5 - H_2O (Debeye Scherrer)3e stade

I	dÅ	hkl ₁	hkl ₂
tff	7,80	002	004
tff	4,82	003	006
tff	4,00		007
TF	3,63	004	008
F	2,90	005	0010
tff	2,41	006	0012
f	2,12	100 G	
tff	2,07	007	0014
f	2,04		
tf	1,96		0015
tff	1,88		
tff	1,83	008	0016
f	1,80		
tff	1,72		0017
M	1,61	009	0018
tff	1,59		0019
tf	1,49	0010	0020
M	1,22	110 G	
tff	1,21	0012	0024
f	1,16		0025
tf	1,13	0013	0026
f	1,06		
tff	1,05		
tf	1,04	0014	0028
tff	1,01		0029

4e stade

I	dÅ	hkl ₁	hkl ₂
tff	9,0	002	006
tf	4,44	004	0012
tf	3,96		
TF	3,57	005	0015
tff	3,30		
F	2,97		0018
tff	2,56	007	0021
M	2,12	100 G	
F	2,03		
f	1,95	009	0027
tff	1,84		0029
f	1,79	0010	0030
F	1,63	0011	0033
tf	1,58		0034
tf	1,50	0012	0036
F	1,22	110 G	
tff	1,21		0044
M	1,16		0046
F	1,13	0016	0048
tff	1,06		0050
tf	1,05	0017	0051
tf	1,01		

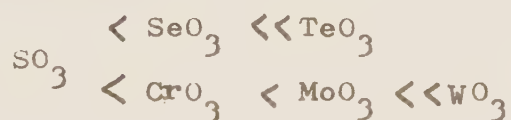
II - ELEMENTS DE LA COLONNE VI

1) Action des oxydes et acides de la colonne VI sur le graphite

La volatilité des oxydes supérieurs diminue en descendant la colonne VI, de SO_3 , liquide à l'ambiante, à TeO_3 solide polycondensé ou WO_3 solide très peu volatil à plus de 1000°C .

Le caractère acide varie d'une manière analogue de SO_3 ou CrO_3 , acides forts de Lewis, à WO_3 amphotère.

A partir des conditions d'insertion signalées dans l'Introduction, on peut classer les réactions d'insertion dans l'ordre de difficulté croissante :



Au cours d'une série d'essais systématiques d'insertion nous avons vérifié l'absence de réaction avec les dioxydes de soufre, sélénium et tellure et les trioxydes peu volatils de cette colonne soient : TeO_3 et WO_3 (Annexe II).

Les nouveaux composés lamellaires "graphite - SO_3 " et "graphite - SeO_3 " font l'objet d'une étude particulière dans les chapitres suivants.

Rappelons que les acides sulfuriques et séléniques concentrés ne s'insèrent dans le graphite qu'en présence d'un oxydant (6) (3)(5).

Par analogie avec l'étude du système "graphite - N_2O_5 - H_2O " nous avons examiné l'action d'oléums sulfuriques sur le graphite, ainsi que, incidemment, celle de l'acide chlorosulfonique.

Les travaux de Croft (2) et Platzer (7) sur les composés "graphite - CrO_3 " donnaient comme distance interplanaire, respectivement $d_i = 11 \text{ \AA}$ et $d_i = 9,3 \text{ \AA}$, résultats inhabituels pour ce genre de produits.

D'autre part, l'existence d'un composé "graphite - MoO_3 " restait problématique étant donnée la faible teneur en oxyde signalée par Croft (2) ($\text{C}/\text{MoO}_3 \simeq 100$).

Nous avons donc tenu à vérifier et à compléter ces résultats.

2) Système "graphite - SO_3 - H_2O "

a) Introduction

Le système " SO_3 - H_2O " ne comporte, en phase vapeur, qu'un azéotrope (98,5 % H_2SO_4) et un composé défini, l'acide sulfurique pur, la courbe de solidification met en évidence de nombreux composés définis :



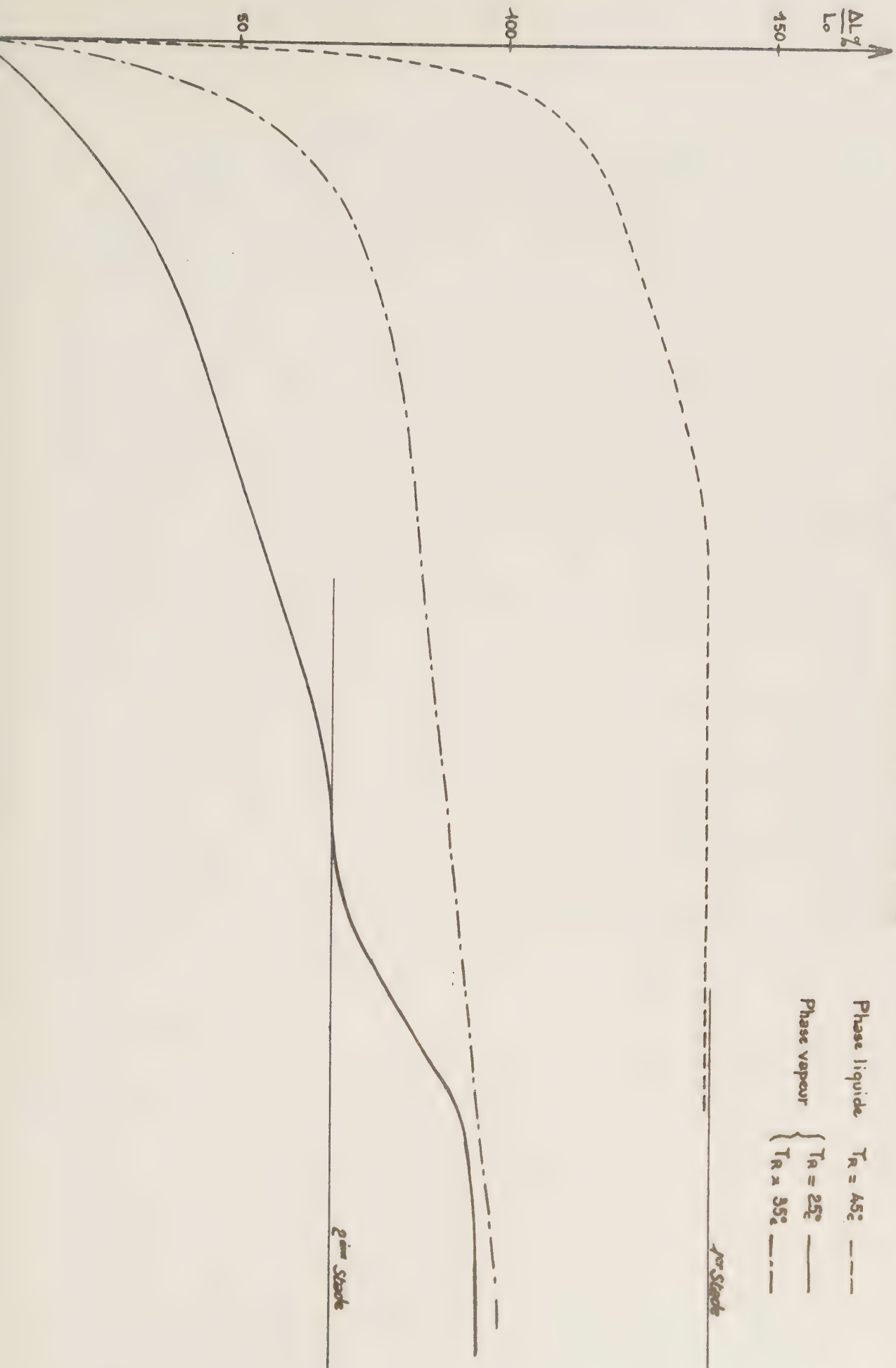
Le trioxyde de soufre existe à l'état solide sous trois formes allotropiques (Annexe IV) ce qui nous a conduit à examiner l'action du liquide ou de la vapeur, constitués essentiellement du monomère. Etant donné le caractère très oxydant de SO_3 et son point d'ébullition peu élevé ($T_{\text{eb}} = 44,8^\circ\text{C}$), sa sorption ou sa désorption dans le graphite a été étudiée en tube scellé, à température supérieure à l'ambiante.

Les sulfates de graphite ont fait l'objet de nombreux travaux (3)(5)(6)(10) concluant à la formation d'un composé, bleu acier, du 1er stade formulé $\text{C}_{24}^+ \text{HSO}_4^- 2,5 \text{H}_2\text{SO}_4$.

b) Composés "graphite - SO_3 "

Le trioxyde de soufre commercial est en général stabilisé par des produits borés, le réactif pur a donc été préparé au laboratoire par déshydratation de H_2SO_4 par P_4O_{10} puis distillé sous pression réduite (Annexe IV).

COURBES CINETIQUES DE DILATATION PYROGRAPHITE - SO_3



Dès la température ambiante, le trioxyde de soufre liquide s'insère dans le graphite, l'échantillon gonfle, devient bleu, sa composition est alors voisine de $C_{4,7}SO_3$. En phase vapeur, la réaction est plus lente, le produit limite $C_{10}SO_3$ est de couleur gris bleuté. (fig. p. 30)

Les courbes dilatométriques de désorption du composé $C_{4,7}SO_3$ ($\frac{\Delta L}{L_0} = 138\%$) ont été tracées pour des tensions de vapeur saturante $P_R = 0,36, 1$ et 2 atm. (fig. p. 32). Elles mettent en évidence des marches horizontales de dilatation relative $\frac{\Delta L}{L_0} = 138\%$, 69% , 46% , 34% , 27% . Ces valeurs sont dans les rapports $1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5$ et TRADUISENT L'EXISTENCE DE COMPOSES LAMELLAIRES DEFINIS DE STADE $n = 1, 2, 3, 4$ et 5 ; ce qui est confirmé par les diagrammes de diffraction de Rayons X (raies 001). On en déduit la période d'identité selon l'axe $\vec{C}$ et la distance interplanaire :

$$d_i = 7,96 \text{ \AA} \text{ pour le 1er stade}$$

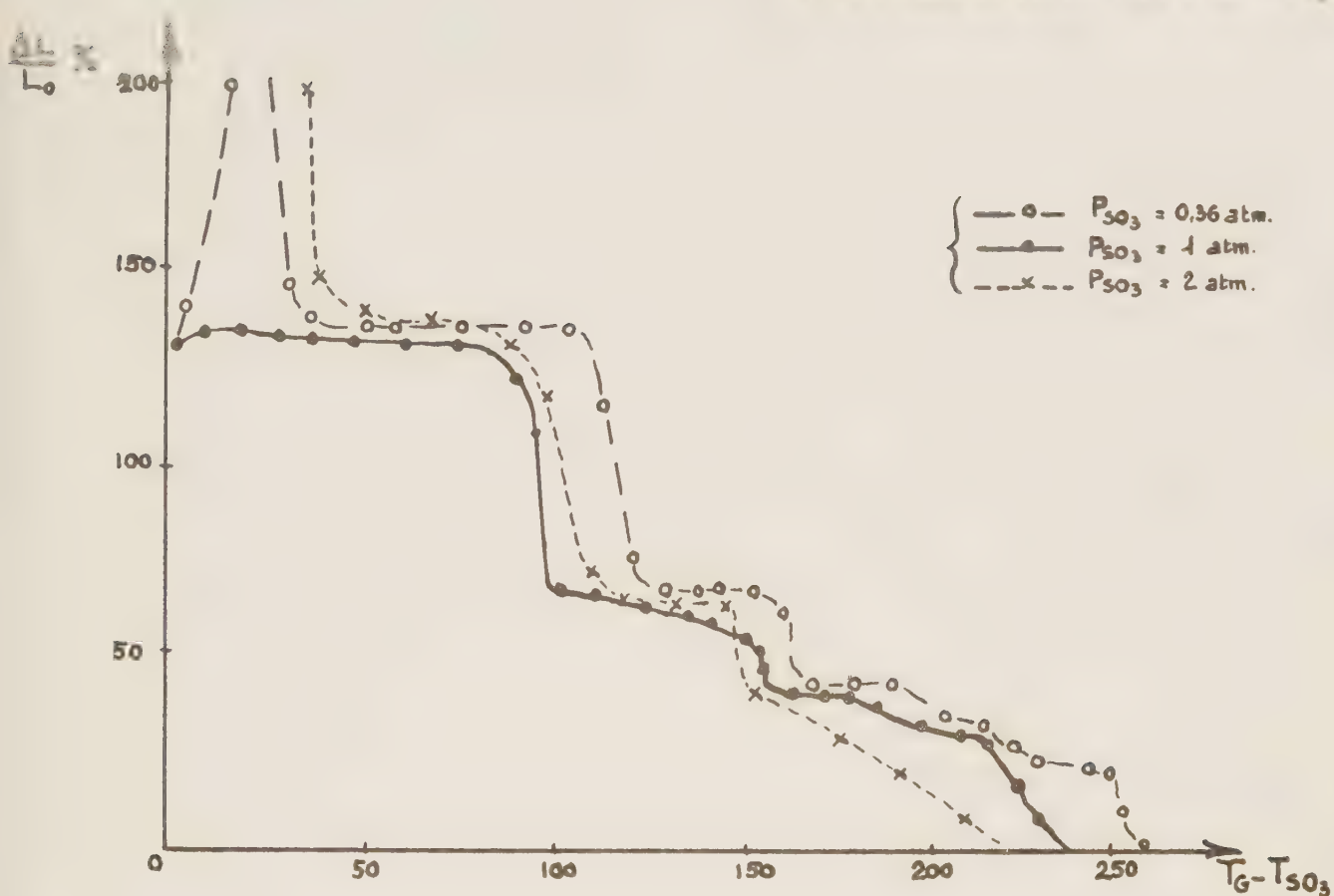
$$d_i = 7,90 \text{ \AA} \text{ pour les composés de stade supérieur.}$$

Les courbes thermogravimétriques tracées dans les mêmes conditions, avec divers échantillons (fig. p. 33 et 34) présentent des points de transformation identiques : LE PREMIER PALIER PRESENTE UNE VARIATION DE COMPOSITION DE $C_{4,7}SO_3$ A $C_{6,5}SO_3$, le composé du 1er stade est non stoechiométrique, LES COMPOSES PLUS PAUVRES EN SO_3 ONT POUR FORMULE APPROCHEE $C_{5n}SO_3$.

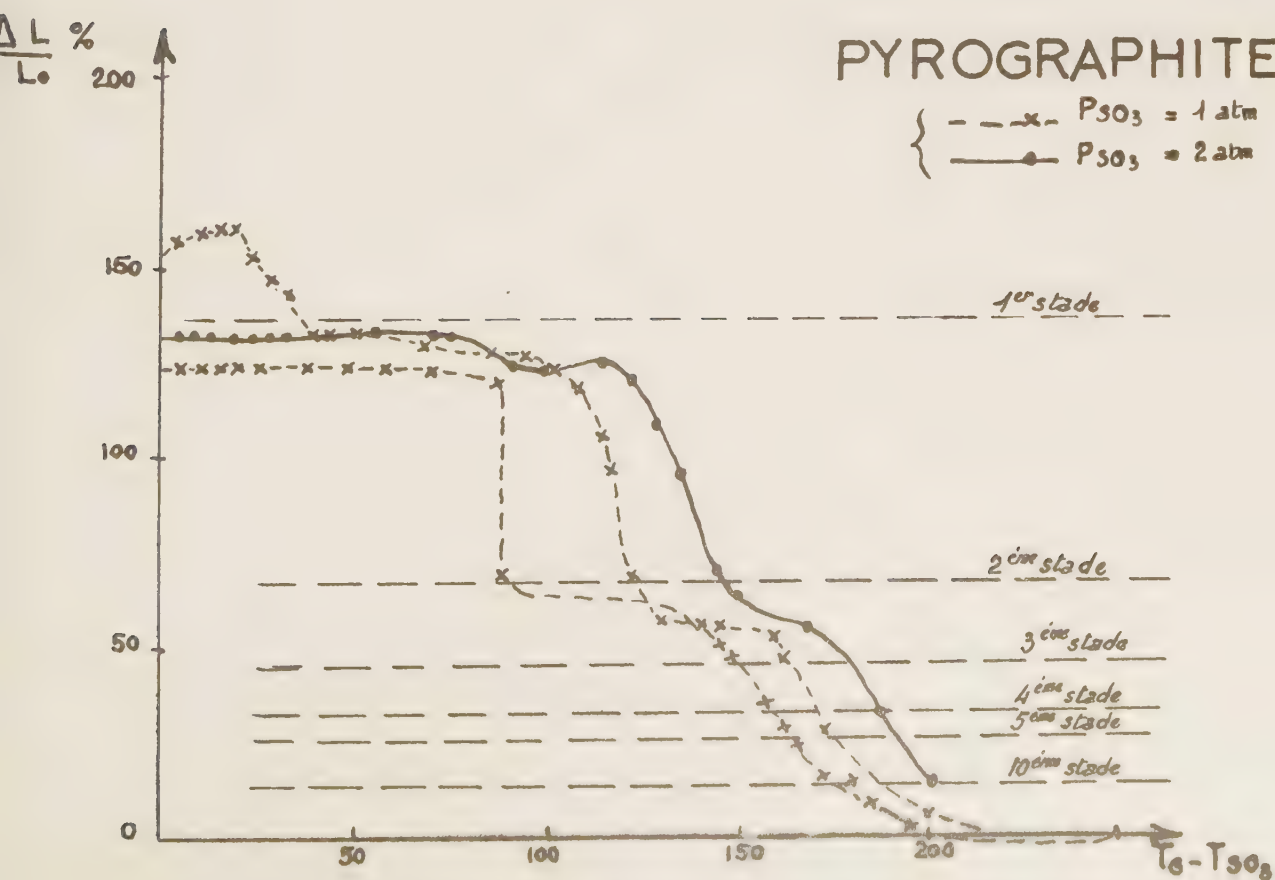
Remarques :

α) Après transformation des courbes thermogravimétriques isobares en courbes isothermes selon Hennig (3) (fig. p. 34) le premier palier présente une partie horizontale et une autre oblique, d'un aspect analogue à celles observées sur les isothermes "graphite-potassium" (13) mettant en évidence le passage de la phase ordonnée KC_8 à un produit mal organisé KC_{10} appartenant tous deux au 1er stade. Le point d'inflexion ($\Delta T \simeq 60^\circ C$) devrait donc correspondre à une transformation ordre - désordre. Par analyse enthalpique différentielle on observe un effet thermique faible à cette température mais ce résultat n'a pu être encore confirmé ou infirmé par diffraction des Rayons X, la réalisation de cliché de cristal tournant étant délicate à température élevée avec un réactif aussi volatil.

PYROGRAPHITE P_9

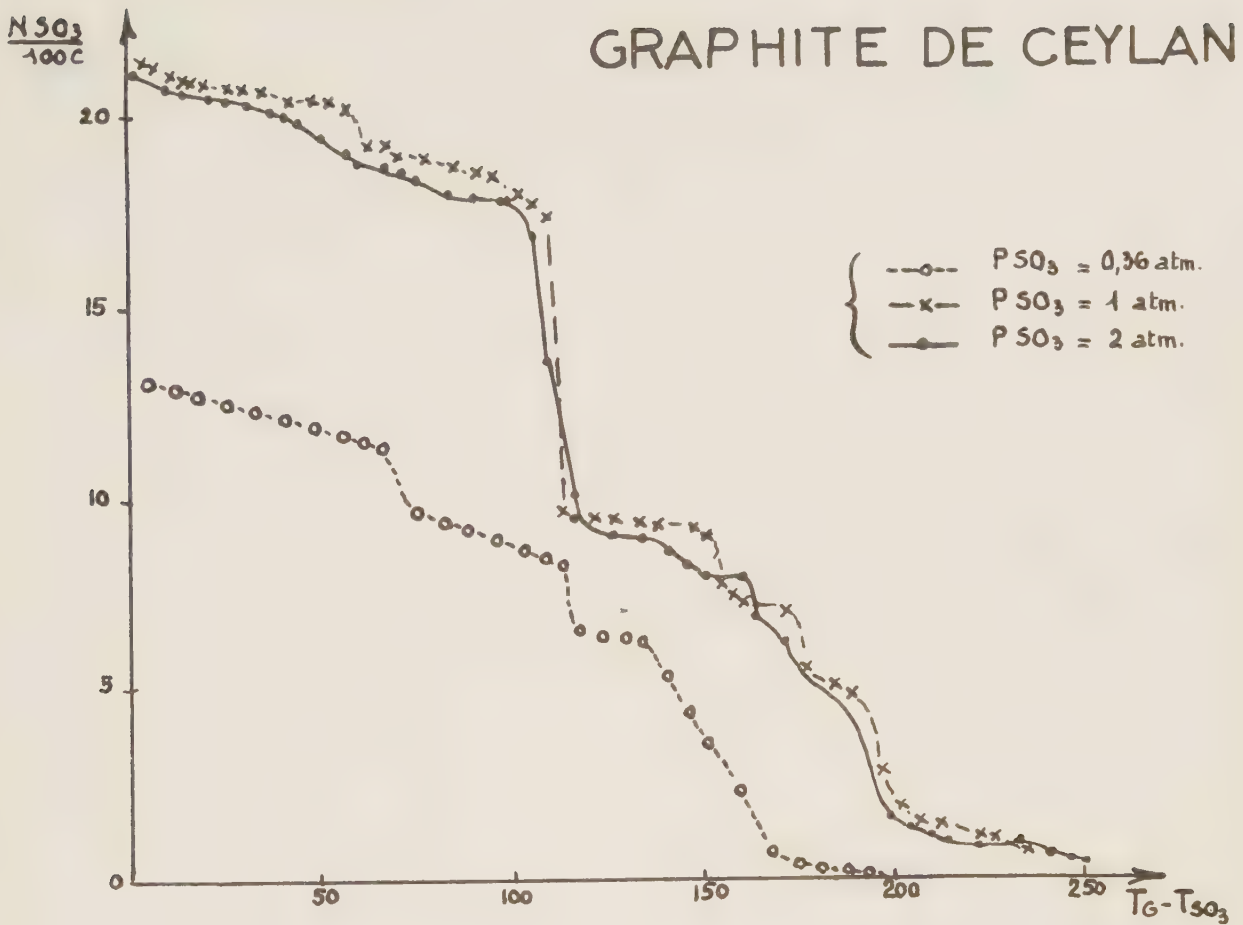


PYROGRAPHITE P_1

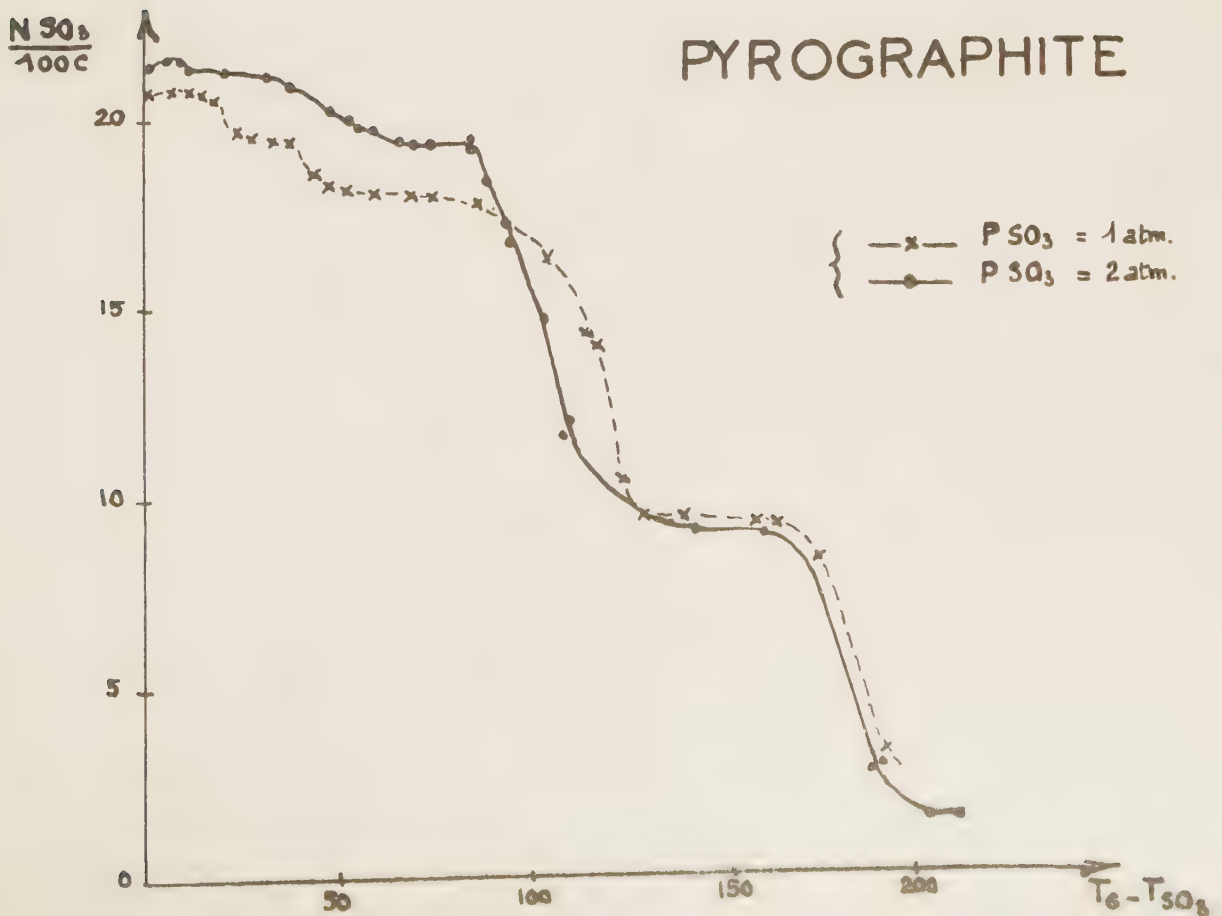


ISOBARES GRAPHITE - SO_3

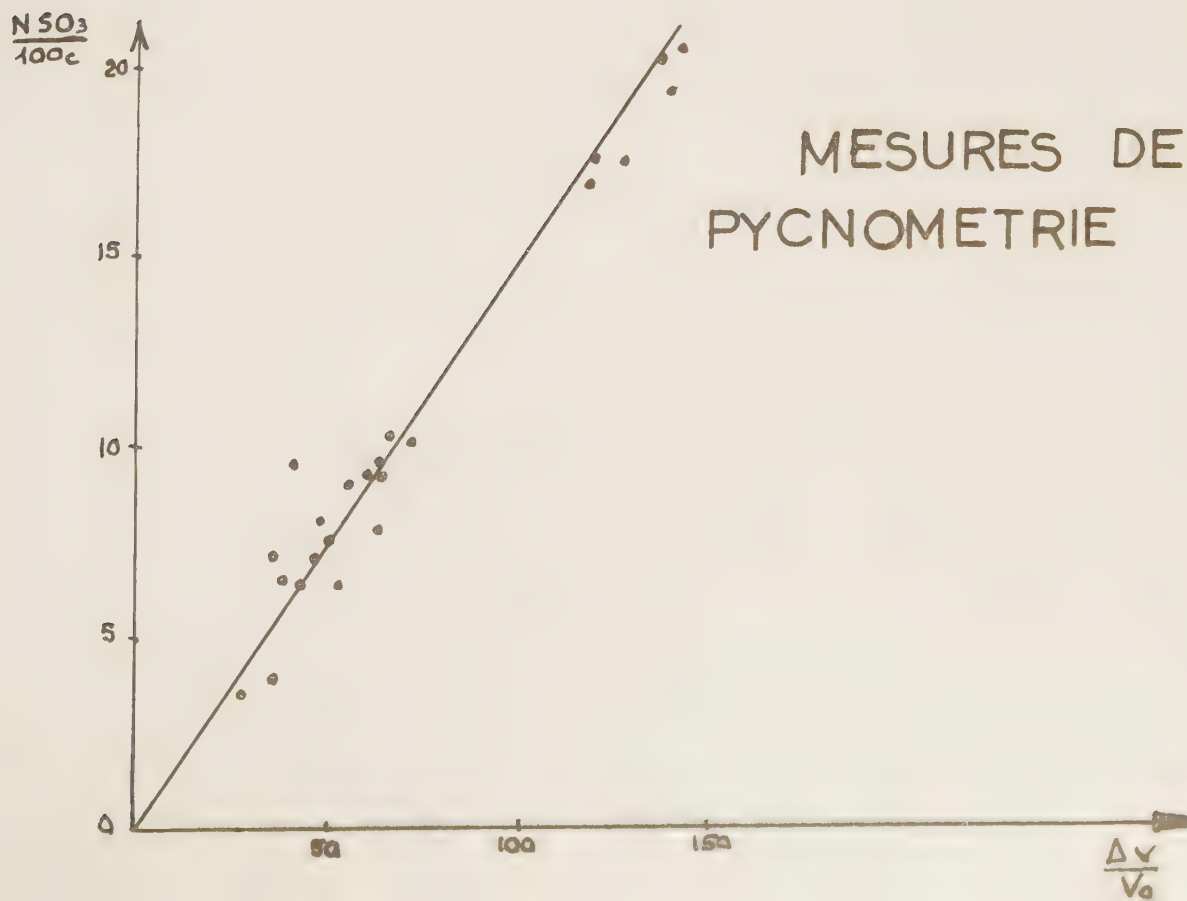
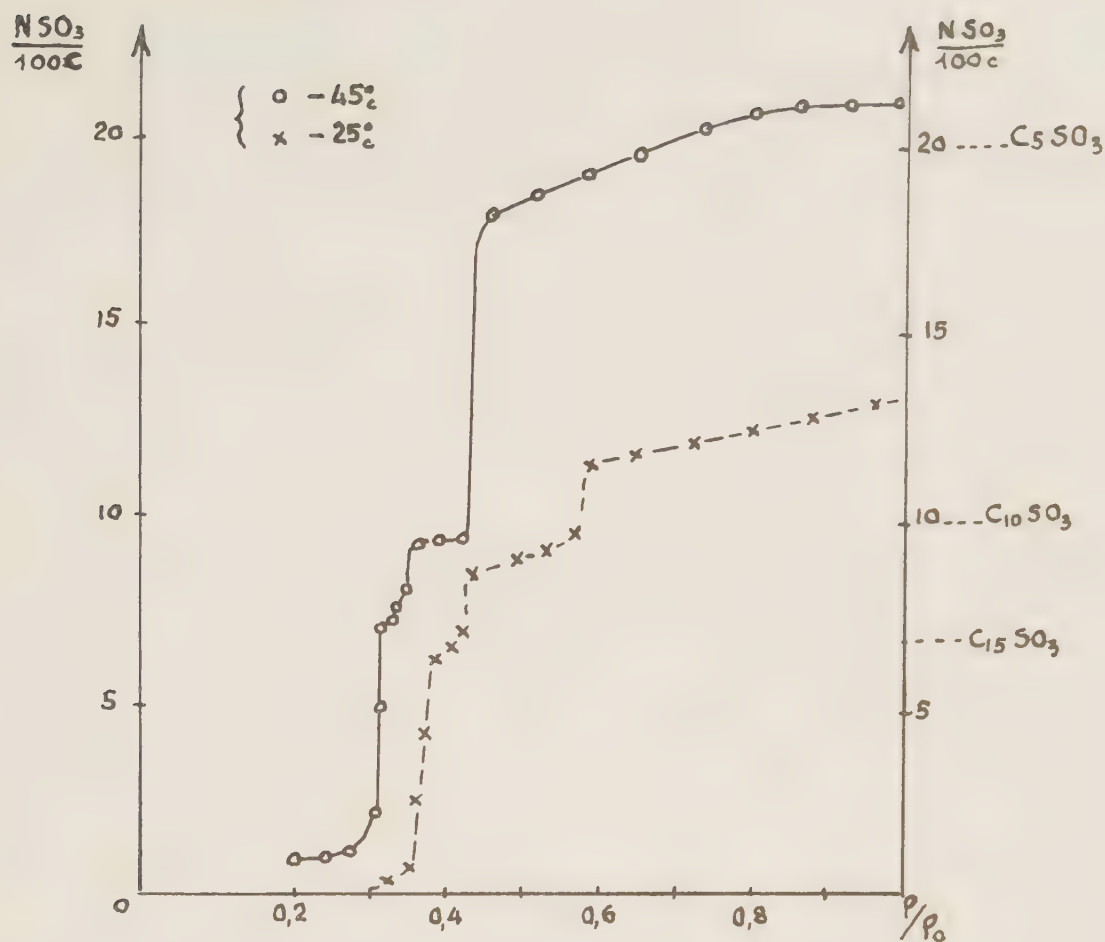
GRAPHITE DE CEYLAN



PYROGRAPHITE



ISOTHERMES DE DESORPTION GRAPHITE - SO_3



β) A température élevée ($T_G \gg 250^\circ\text{C}$) l'oxydation du graphite par SO_3 devient notable, la formation de CO_2 et SO_2 perturbe les conditions d'équilibre et rend impossible le tracé de courbes successives de sorption - désorption. Les composés résiduels "graphite - SO_3 " ont des indices supérieurs à 100.

γ) Les courbes isobares de dilatation laissent apparaître une dilatation anormale $\frac{\Delta L}{L_0} \simeq 450 \%$ pour une faible différence de température ; le cylindre de pyrographite (PGCCL) présente un aspect feuilleté.

Cette dilatation est réversible et conduit toujours à la valeur $\frac{\Delta L}{L_0} = 138 \%$ du composé du 1er stade sans que l'on note de variation de composition. Ce phénomène semble lié essentiellement à la texture orientée du pyrographite utilisé (PGCCL), aucun effet comparable n'est observé sur pyrographite P_1 ou sur graphite naturel.

ε) Mesures de densité

La densité des composés "graphite - SO_3 " a été mesurée au laboratoire (14) par pycnométrie en phase gazeuse (N_2) à basse température (-20°C et -80°C). La variation linéaire du volume en fonction de la masse de réactif inséré (fig. p. 34) indique que LA DENSITE DU REACTIF INTERLAMELLAIRE RESTE CONSTANTE, SA VALEUR EST COMPRISE ENTRE CELLE DU REACTIF A L'ETAT LIQUIDE OU SOLIDE.

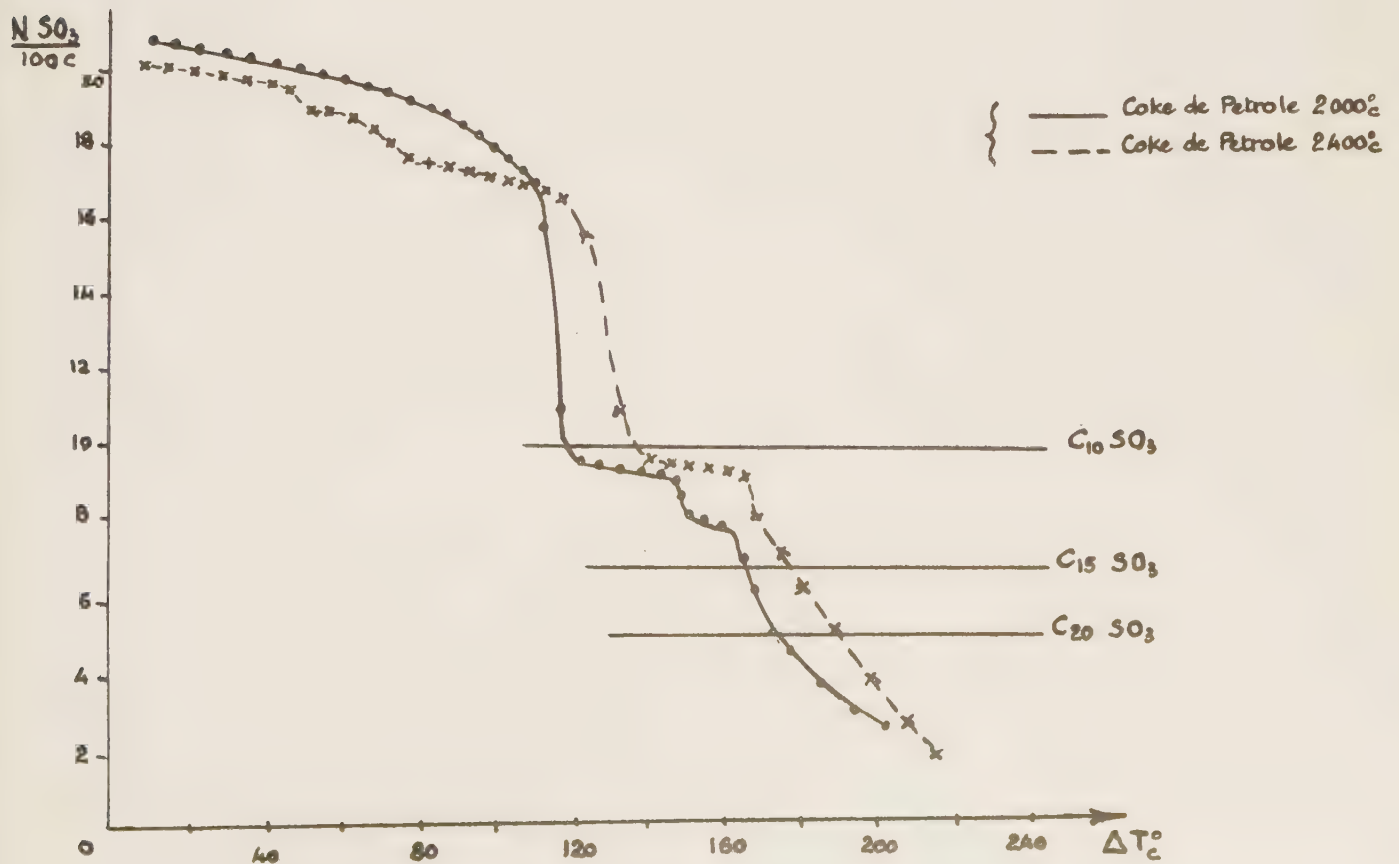
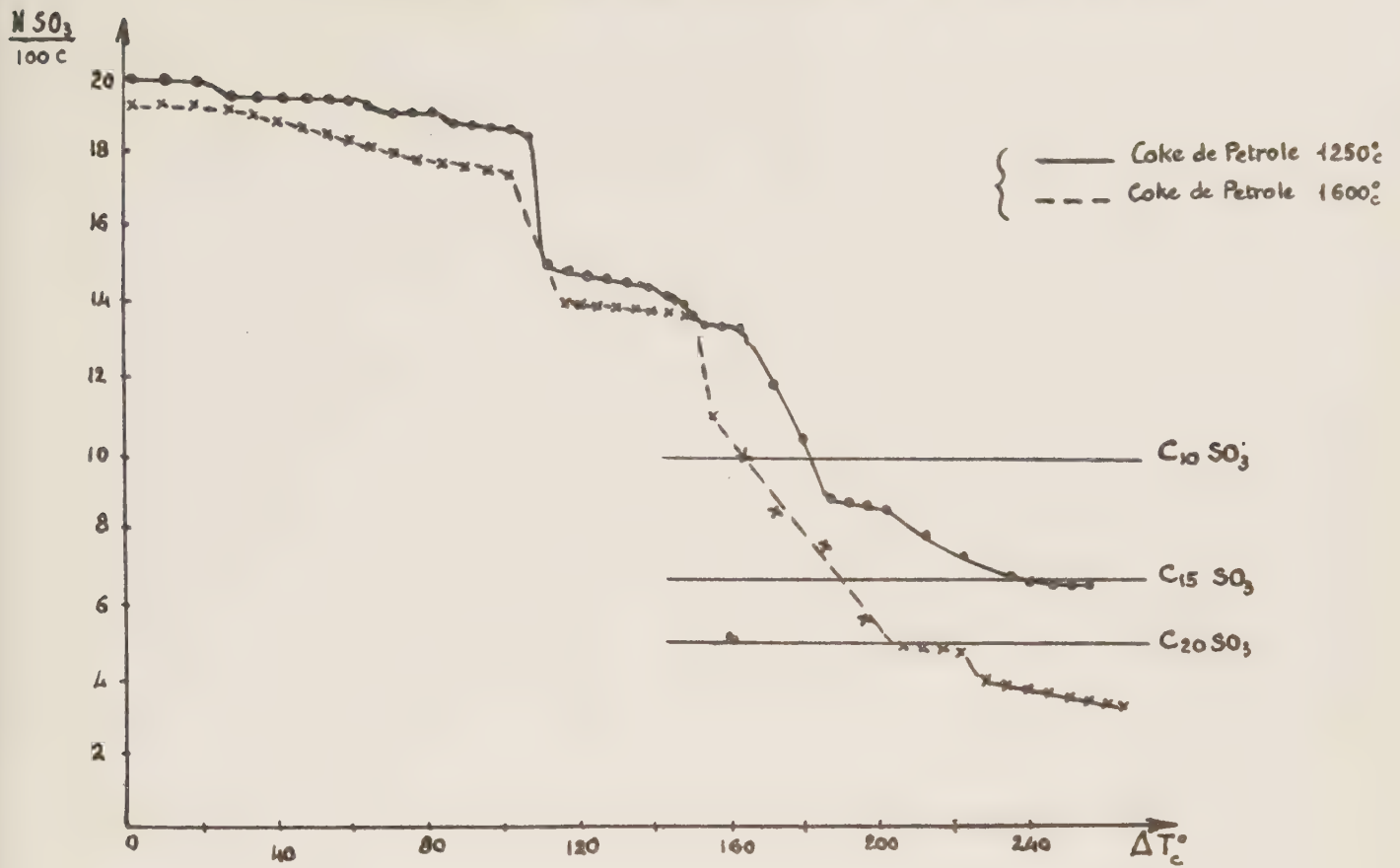
La non stoechiométrie des composés du 1er stade n'est pas apparente sur cette courbe, car les mesures ont lieu à basse température ; la tension de vapeur des composés devant être très faible.

c) Action du trioxyde de soufre sur les carbones imparfaitement organisés

D'après nos essais, le trioxyde de soufre ne réagit pas avec les carbones non graphitisables tels que : anthracite du Vietnam, carbone vitreux V_{10} et V_{25} ; par contre, ce réactif s'insère dans les carbones graphitisables comme les "cokes de pétrole". Une étude méthodique a été effectuée sur des échantillons traités par la "SERS" pendant 2 heures à température élevée (HTT) c'est à dire sur des carbones de taux de graphitisation (g) variable :

ISOBARES DE DESORPTION COKES DE PETROLE S O₃ à 45°

36.



HTT	1250°	1600	2000	2400
g	0,04	0,2	0,8	0,87

Le trioxyde de soufre s'insère dans tous ces cokes de pétrole en pulvérisant les grains, le produit final présente la coloration bleu acier caractéristique des composés graphite - SO_3 . Comme précédemment nous avons tracé une série de courbes isobares de désorption et identifié les phases par radiocristallographie. Le produit bleu correspondant au premier palier appartient au 1er stade sa composition est voisine de C_5SO_3 . Le composé du 2e stade apparait pour une différence de température de 110°C voisine de celle observée pour le graphite, mais la fraction de SO_3 désorbée au cours du changement de stade ($1 \rightarrow 2$) varie avec le taux de graphitisation.

g	0,04	0,2	0,8	0,87	1_{graphite}
$\frac{\% \text{SO}_3 \text{ désorbé} - \text{cokes}}{\% \text{SO}_3 \text{ désorbé} - \text{graphite}}$	0,5	0,6	~ 1	~ 1	$= 1$

SI LES COMPOSES "CARBONES - SO_3 " ONT MEME TENEUR LIMITE QUEL QUE SOIT LE TAUX DE GRAPHITISATION, LEUR TENEUR EN COMPOSES RESIDUELS EST D'AUTANT PLUS ELEVEE QUE L'ECHANTILLON EST MOINS GRAPHITÉ.

d) Insertion d'oléums sulfuriques dans le graphite

L'acide sulfurique ne s'insère dans le graphite qu'en présence d'oxydants tandis que le trioxyde de soufre agit directement. Il semblait donc nécessaire d'examiner l'action d'oléums sulfuriques en fonction de leur teneur en SO_3 libre pour déterminer la teneur minimale limite permettant l'insertion de ce réactif.

La dilatométrie sur pyrographite couplée avec la diffraction des Rayons X permet de déterminer le taux d'insertion en évitant les problèmes d'élimination du réactif en excès. (fig. p. 41).

Lorsque la concentration en SO_3 total est supérieure à 86 % il se forme un produit, de couleur bleu acier, du 1er stade. La distance interplanaire est identique à celle des composés "graphite - SO_3 " ou "graphite - H_2SO_4 " : $d_i = 7,96 \text{ \AA}$.

Les prises de masse obtenues après centrifugation en tube scellé correspondent approximativement à des compositions comprises entre " C_4SO_3 " et " C_5SO_3 " mais une partie du réactif reste adsorbée superficiellement.

POUR UNE TENEUR EN SO_3 INFÉRIEURE À 83 % IL N'Y A PLUS D'INSERTION, C'EST LE CAS DE L'ACIDE SULFURIQUE (80 % SO_3 TOTAL).

e) Conclusion

L'action du trioxyde de soufre sur le graphite a permis de préparer des composés d'insertion particulièrement riches en oxyde (la formule limite est voisine de $\text{C}_{4,7}\text{SO}_3$) et particulièrement stables.

La distance interplanaire qui varie de $7,96 \text{ \AA}$ pour le 1er stade à $7,90 \text{ \AA}$ pour les stades supérieurs est proche de celle déterminée sur les "sulfates de graphite", sans doute en raison de la structure tétraédrique des atomes d'oxygène autour de l'atome de soufre.

L'acide sulfurique pur inactif vis-à-vis du graphite, s'y insère en présence de SO_3 à partir d'une teneur de 83 % en trioxyde, une teneur de 86 % permettant d'obtenir le composé du 1er stade.

Le trioxyde de soufre s'insère dans les carbones tendres en donnant des produits limites de composition voisine de celle du graphite quel que soit le degré de graphitisation.

Composés Graphite - SO_3

1er stade		
I	dÅ	hkl
f	7,96	002
f	6,90	
tff	5,18	003
tff	4,95	
tff	4,90	
tff	4,38	
TF	3,97	004
M	3,64	
M	3,38	(005)
tff	3,00	
f	2,94	
tff	2,89	
tff	2,79	
M	2,65	
tff	2,54	006
tff	2,44	
tff	2,32	
tff	2,28	007
tff	2,19	
f	2,10	<u>100 (G)</u>
f	1,97	008
tff	1,95	
tff	1,86	
tff	1,77	009
tff	1,72	
tff	1,63	
f	1,58	0010
tff	1,54	
tff	1,44	0011
f	1,32	0012
f	1,22	0013 110(G)
tf	1,21	
tff	1,14	0014
tff	1,05	0015
tf	0,994	0016

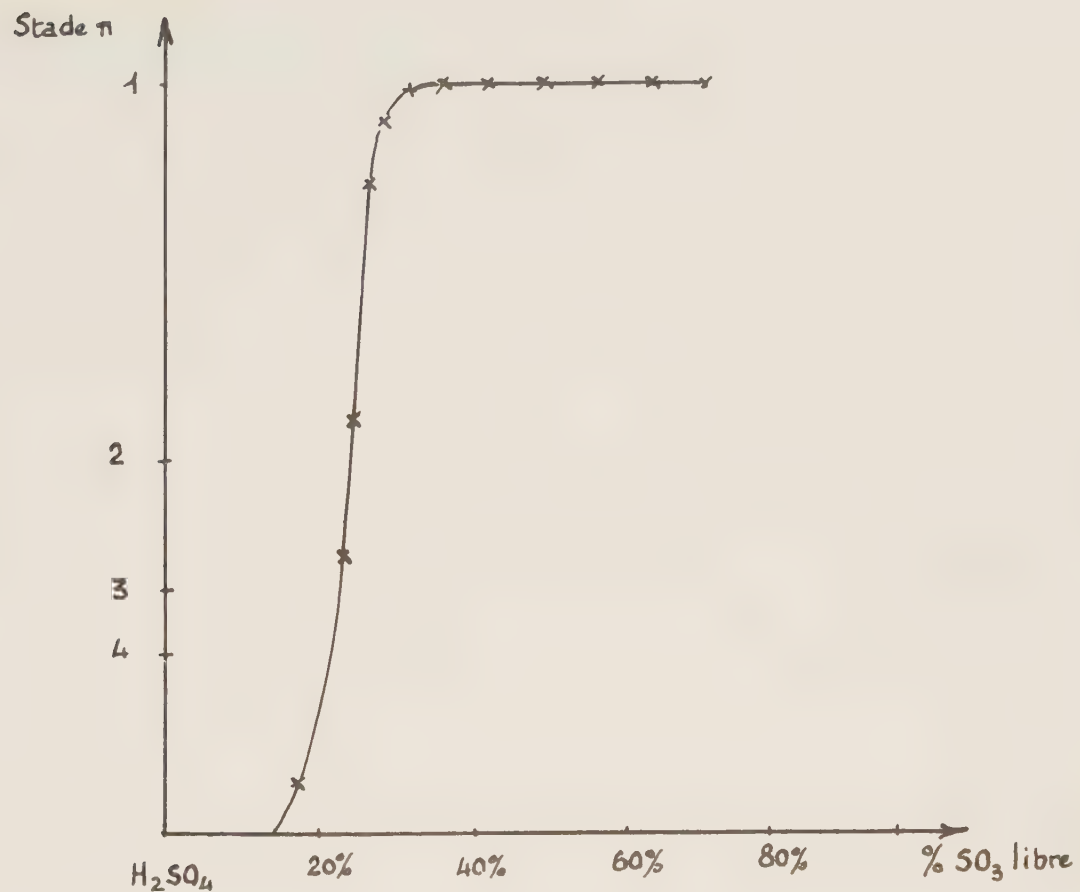
2e stade		
I	dÅ	hkl
tff	7,36	003
f	6,81	
f	5,64	004
tf	5,38	
tff	4,90	
tff	4,50	005
tf	4,18	
TF	3,76	006
f	3,65	
M	3,51	
f	3,07	
tff	3,00	
F	2,81	008
tff	2,70	
tff	2,45	009
tf	2,27	0010
tff	2,20	
f	2,12	<u>100 G</u>
f	2,08	0011
f	1,98	
f	1,87	0012
tff	1,82	
f	1,61	0014
tff	1,40	0016
tff	1,25	0018
M	1,22	<u>110 G</u>
tff	1,19	0019
tf	1,18	
tff	1,16	
tff	1,14	0020
tff	1,12	
tff	1,05	0021
tff	1,02	0022
tff	1,00	
tff	0,976	0023

Composés Graphite - SO₃

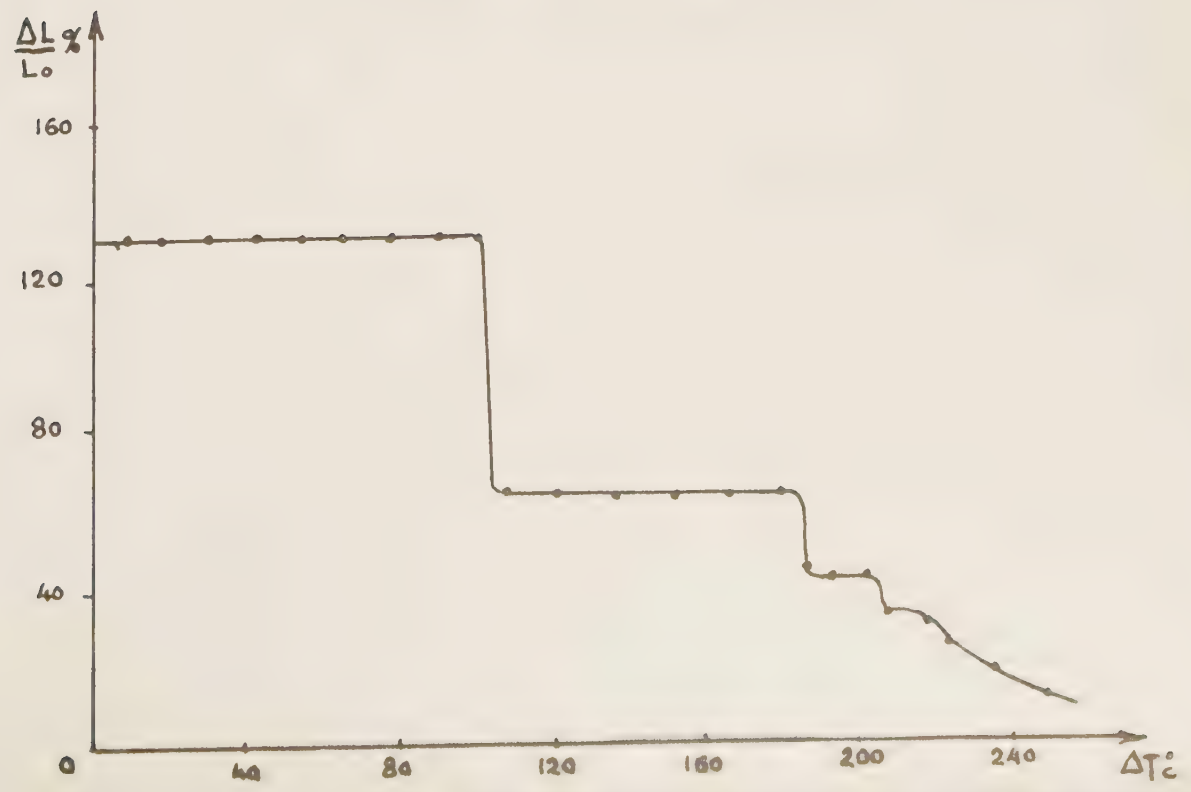
3e stade		
I	dÅ	hkl
tff	7,80	004
tff	4,32	006
tff	4,00	
TF	3,63	008
F	2,90	0010
tff	2,41	0012
tff	2,12	100.G
tff	2,07	0014
M	2,04	
tf	1,96	0015
tff	1,88	
tff	1,83	0016
f	1,80	
tff	1,72	
M	1,61	0018
tff	1,59	0019
tf	1,49	0020
M	1,22	110.G
tff	1,21	0024
f	1,16	
tf	1,13	0026
f	1,06	0027
tff	1,05	
tf	1,04	0028
tff	1,01	0029
tff	0,98	0030

4e stade		
I	dÅ	hkl
tff	9,0	004
tf	4,44	008
tf	3,96	
TF	3,57	0010
tff	3,30	
F	2,97	
tff	2,56	0014
M	2,12	100.G
F	2,03	
f	1,95	0018
tff	1,84	
f	1,79	0020
F	1,63	0022
tf	1,58	
tf	1,50	0024
F	1,22	110.G
tff	1,21	
M	1,16	
F	1,13	0032
tff	1,06	
tf	1,05	0034
tf	1,01	
tff	0,98	

COMPOSES LIMITES GRAPHITE - OLEUMS SULFURIQUES



ISOBARE DE DILATATION PGCCL HSO_3Cl à 25°



3) Insertion d'acide chlorosulfonique dans le graphite

Au cours d'essais d'insertion d'oxyhalogénures dans le graphite (15) nous avons laissé une lamelle de pyrographite dans l'acide chlorosulfonique pur pendant plusieurs semaines. L'échantillon garde son aspect initial mais gonfle lentement, les réflexions 001 indiquent la formation d'un composé du 3e stade, de distance interplanaire $d_i = 7,92 \text{ \AA}$.

Cette valeur est voisine de celle observée avec SO_3 $d_i = 7,90 \text{ \AA}$, l'écartement des feuillets carbonés est fonction de la structure tétraédrique des molécules insérées.

A signaler que les travaux récents (5) ne signalent la réaction qu'en présence d'oxydant.

En ajoutant avec précaution quelques gouttes d'acide nitrique à l'acide pur (solution à $\approx 5 \%$ en poids) on prépare directement le composé du 1er stade (dilatation relative $\frac{\Delta L}{L_0} \approx 130 \%$) de couleur bleu acier.

Ce composé a une formule voisine de $\text{C}_8\text{HSO}_3\text{Cl}$ (après filtration du réactif en excès), il est très stable en tube scellé, à l'air il se transforme rapidement en un produit du 2e stade, puis évolue lentement, en donnant les composés de stades supérieurs $n = 3, 4, 5, 6$.

En tube scellé, on peut mettre en évidence les domaines d'existence des divers composés, en traçant la courbe de désorption isobare représentée page 41.

EN CONCLUSION, L'ACIDE CHLOROSULFONIQUE PEUT S'INSERER DIRECTEMENT DANS LE GRAPHITE EN DONNANT UN COMPOSE DU 3e STADE. LE COMPOSE DU 1er STADE, BLEU ACIER, DE FORMULE $\text{C}_8\text{HSO}_3\text{Cl}$ NE SE FORME QU'EN PRESENCE D'OXYDANT, LA DISTANCE INTERPLANAIRE A POUR VALEUR $d_i = 7,92 \text{ \AA}$.

4) Composés Graphite - SeO_3

Le trioxyde de sélénium est préparé par déshydratation sous vide d'acide sélénique pur par de l'anhydride phosphorique (Annexe III).

La réaction d'insertion de l'anhydride sélénique liquide ($T_f = 118^\circ\text{C}$)

- sur du graphite pulvérulent est brutale, le produit brun grisâtre obtenu présente les raies de diffraction :
 - . du dioxyde de sélénium
 - . du sélénium élémentaire (de couleur pourpre)
 - . d'un mélange de composés lamellaires de stades supérieurs ($n = 3, 4, 5$) et de graphite
- sur un échantillon de pyrographite, elle est plus lente dans les mêmes conditions de température, le cylindre se dilate progressivement puis présente la coloration bleu acier caractéristique des composés lamellaires du 1er stade.

La désorption progressive de ce composé, de dilatation relative $\frac{\Delta L}{L_0}$ 150 % s'accompagne de la disparition de la coloration. L'analyse radiocristallographique permet de conclure à la formation d'un mélange de 3e et 4e stade souillé de dioxyde de sélénium. La distance interplanaire correspond à une valeur voisine de $8,20 \text{ \AA}$. L'étude des composés lamellaires "Graphite - SeO_3 ", instables thermiquement, devra donc être poursuivie en solution organique (dioxanne, nitrométhane) afin de préciser les paramètres des composés des divers stades.

5) Composés graphite - CrO_3

a) Action directe de CrO_3 sur le graphite naturel

R. Croft (2) avait préparé un produit lamellaire de formule $\text{C}_{6,8}\text{CrO}_3$ par action directe de CrO_3 liquide sur le graphite ($T_F = 198^\circ\text{C}$). Ce composé serait du 1er stade, avec une distance interplanaire de 11 Å à 12 Å.

En collaboration avec Leparlier (16) nous avons repris les expériences dans des conditions identiques (tube scellé $T \approx 200^\circ\text{C}$). La granulométrie du graphite (comprise entre 40 μ et 2 mm) et le temps de réaction (variant de 1 h à 48 h), semblent sans effet sur la quantité de réactif sorbé.

Par contre, l'insertion de CrO_3 dans des pyrographites et des monocristaux n'a pu être réalisée.

Le trioxyde de chrome en excès est éliminé par lavage à l'acide chlorhydrique dilué puis à l'eau distillée. La masse de réactif inséré est déterminée par gravimétrie et le chrome est dosé sous forme de bichromate par l'iodure de potassium en excès, l'iode formé étant titré par le thiosulfate de sodium.

LE PRODUIT AINSI OBTENU A UNE FORMULE COMPRISE ENTRE $\text{C}_{6,5}\text{CrO}_3$ ET $\text{C}_{7,5}\text{CrO}_3$. LES CLICHES DE DEBEYE SCHERRER CORRESPONDANTS, PRESENTENT UN NOMBRE LIMITE DE RAIES, METTANT EN EVIDENCE UN COMPOSE LAMELLAIRE SOUILLE D'OXYDES DE CHROME.

Après pyrolyse ($T > 400^\circ\text{C}$) sous pression réduite, la prise de masse est de 10 % mais les clichés de poudre ne présentent que les raies du graphite et de Cr_2O_3 , il n'y a donc pas formation de produits lamellaires de stade supérieur.

Par contre, l'action de l'acide acétique anhydre, à ébullition, sur les produits en C_7CrO_3 permet d'éliminer la moitié du réactif inséré, et de retrouver le composé en $\text{C}_{13,5}\text{CrO}_3$ préparé par Platzer (7).

b) Préparation en solution dans l'acide acétique anhydre

N. Platzner (7) opérant avec CrO_3 en solution dans CH_3COOH anhydre, à l'ébullition avait préparé un composé lamellaire formulé $\text{C}_{13,6}\text{CrO}_3$ appartenant au 3e stade avec pour distance interplanaire $d_i = 9,30 \text{ \AA}$.

En reprenant les mêmes conditions expérimentales, nous avons vérifié que la concentration du soluté et le temps de réaction étaient sans influence sur la prise de masse, par contre, dès que la granulométrie du graphite devient supérieure à 200μ la réaction d'insertion devient négligeable (16).

L'élimination du réactif en excès ($\text{CrO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$) par lavage à l'eau acidulée puis passage à l'étuve, provoque l'élimination d'une partie du réactif interlamellaire ; ainsi le lavage à l'eau bouillante élimine 6 % du CrO_3 inséré.

Par contre, la centrifugation (sur verre fritté - 5000 t/mn 1 h) laisse subsister une faible fraction du réactif adsorbé sur les paillettes, le produit ainsi obtenu a une formule proche de $\text{C}_{12}\text{CrO}_3$ tandis que par "lavage" elle est proche de $\text{C}_{17}\text{CrO}_3$.

Pour pallier à ces inconvénients, nous avons choisi de laver l'échantillon par CH_3COOH pur jusqu'à obtention d'un filtrat incolore puis élimination sous vide, à température ambiante, de l'acide acétique. Le produit obtenu, de formule $\text{C}_{13}\text{CrO}_3$ donne un cliché de Debeye Scherrer ne présentant ni les raies de CrO_3 ou Cr_2O_3 , ni celles du graphite.

En opérant dans ces conditions sur de petits monocristaux de graphite, nous avons pu isoler par diffraction des rayons X, les raies 001 qui figurent dans le tableau p. 46 avec l'indexation proposée :

$d\text{\AA}$	7,10	3,66	2,95	2,11	1,80	1,63	1,33	1,13	1,03
I	m	TF	m	tf	f	f	m	f	m
001	002	004	005	007	008	009	0011	0013	0014

Cette série de raies 001 permet de calculer la période d'identité selon l'axe $\vec{C}$ soit $I_C = 14,65 \text{ \AA}$.

Compte tenu des valeurs de la distance interplanare, mesurée pour les composés des autres oxydes, valeurs comprises entre $7,5$ et $8 \text{ \AA}$, il est probable que l'on ait affaire à un composé du 3e stade avec une distance interplanare de $d_i = 7,95 \text{ \AA}$ ($14,65 \text{ \AA} - (2 \times 3,35 \text{ \AA})$). Cette hypothèse est confirmée par la composition que l'on peut calculer en supposant que le trioxyde de chrome conserve une densité voisine de celle de l'oxyde libre soit : $C_{15}CrO_3$. (Le calcul donne $C_{5,3}CrO_3$ pour un composé du 2e stade de distance interplanare $d_i = 11,30 \text{ \AA}$).

L'indexation des clichés de Debeye Scherrer des divers produits (tableaux p. 47) est donc maintenant réalisable.

- Le produit C_7CrO_3 est un mélange de composé du 2e stade, d'oxydes de chrome (Cr_2O_3 , Cr_2O_5 , Cr_3O_8 ?) et de graphite (effet de lavage)
- Le produit $C_{17}CrO_3$ est un mélange de composé du 3e stade et de graphite (effet de lavage)
- Les produits en $C_{13}CrO_3$ (cf N. Platzner) sont des mélanges de 2e et 3e stades.

ON PEUT DONC CONCLURE A L'EXISTENCE DE COMPOSES LAMELLAIRES GRAPHITE - TRIOXYDE DE CHROME APPARTENANT AUX STADES $n = 2$ ET 3 CARACTERISES PAR UNE DISTANCE INTERPLANAIRE DE $7,95 \text{ \AA}$, LEUR COMPOSITION EST VOISINE DE $C_{5n}CrO_3$.

Composés Graphite - CrO₃

C ₇ CrO ₃		
I	dÅ	hkl
M	11,04	001 (II)
tf	6,32	Cr ₂ O ₅ ?
f	5,32	002 (II)
tf	4,48	
TF	3,73	003 (II)
TF	3,35	G
M	3,20	Cr ₂ O ₅ ?
f	3,03	Cr ₃ O ₈ ?
f	2,66	Cr ₂ O ₃ ?
f	2,12	G
tf	2,02	
f	1,86	006 (II)
M	1,67	G
f	1,63	007 (II)
tf	1,54	
tf	1,37	
tf	1,23	009 (II)
tf	1,15	
tf	1,12	0010 (II)

C _{13,5} CrO ₃ (Platzner)		C ₁₃ CrO ₃		
I	dÅ	I	dÅ	hkl
	8	f	8,3	002 (III)
TF	5,8	f	5,75	002 (II)
TF	3,75	TF	3,76	003 (III)
	3,67	f	3,68	004 (III)
	2,86	f	2,87	004 (II)
	2,72	f	2,59	
	2,60	f	2,12	G
	2,13	tf	1,52	
	2,12	ttf	1,45	008 (II)
		ttf	1,22	G
		ttf	1,15	

C ₁₇ CrO ₃		
I	dÅ	hkl
tf	5,6	
TF	3,7	004 (II)
TF	3,35	G
M	2,90	005
tf	2,60	
tf	2,27	
f	2,12	G
f	2,02	
tf	1,86	008 (III)
M	1,67	G
tf	1,62	
tf	1,54	
tf	1,43	0011 (III)
M	1,23	G
tf	1,15	
tf	1,11	0013

6) Composés Graphite - MoO₃

R. Croft (2) avait déjà signalé l'insertion du trioxyde de molybdène dans le graphite mais la prise de masse très faible ($C/MoO_3 \simeq 100$) rendait ce résultat hypothétique.

D'après nos observations, l'action de MoO₃ en phase liquide ($T_F = 795^\circ C$) ou vapeur sur du graphite pulvérulent s'accompagne de la réduction de l'oxyde, en ses divers sous oxydes, jusqu'à MoO₂. La présence d'un composé lamellaire ne peut être décelée sur les clichés de Debeye Scherrer présentant plus de 50 raies fines.

En opérant sur des lamelles de pyrographites (PGCCL) en tube de silice (5 h à 800°C) nous avons observé un gonflement très important de l'échantillon $\frac{\Delta L}{L_0} \simeq 1500 \%$; cependant sous une faible pression mécanique, le bloc gris métallique s'écrase et ne permet de mesurer qu'une dilatation faible $\frac{\Delta L}{L_0} \simeq 20$ à 30 %.

Ce phénomène doit provenir de la réduction interlamellaire de MoO₃ déjà inséré. En diminuant le temps de réaction, l'effet reste identique, les vitesses d'insertion et de réduction doivent donc être du même ordre de grandeur.

L'indexation des raies 00l, peu nombreuses, et l'estimation de la distance interplanaira* d'après la structure de MoO₃ pur, permettent d'avancer, pour la distance interplanaira, une valeur voisine de $d_i \simeq 6,70 \text{ \AA}$ à $6,90 \text{ \AA}$ pour des composés partiels, du 5e - 6e stade. En effet, la raie 00l la plus intense serait pour $l = n + 1$ et serait confondue avec la 002 du graphite.

* cf. chapitre Structure des composés lamellaires.

PREPARATION, COMPOSITION ET STABILITE DES COMPOSES LAMELLAIRES

III - ELEMENTS DE LA COLONNE VII

1) Action des oxydes et acides de la colonne VII sur le graphite

Les éléments de la colonne VII : halogènes, manganèse, rhénium... possèdent sept électrons périphériques ; ce n'est qu'à l'état d'oxydation le plus élevé (7^+) que le groupe du manganèse ressemble à celui des halogènes.

On peut remarquer tout d'abord que les ions MnO_4^- et ClO_4^- sont isomorphes et que les ions IO_4^- et ReO_4^- présentent de grandes analogies.

La stabilité des états d'oxydation supérieure augmente quand on descend dans le groupe du manganèse ; les ions MnO_4^- sont des oxydants forts à caractère très acide tandis que les ions ReO_4^- sont stables mais à caractère basique.

Il semble donc possible de classer les éléments dans l'ordre suivant de facilité d'insertion :



Selon W. RUDORFF(6), l'acide perchlorique dilué (70 %) s'insère dans le graphite en présence d'un oxydant, c'est ce qui nous a conduit à étudier l'action de l'anhydride et de l'acide perchlorique purs sur le graphite (chapitre suivant).

Au cours d'une expérience isolée, nous avons observé l'insertion de l'hémiheptoxyde de manganèse dans le graphite, les paillettes de graphite sont pulvérisées en donnant une poudre noire. Etant donnée l'instabilité des composés "graphite - Cl_2O_7 " nous n'avons pas poursuivi plus avant les expériences avec Mn_2O_7 .

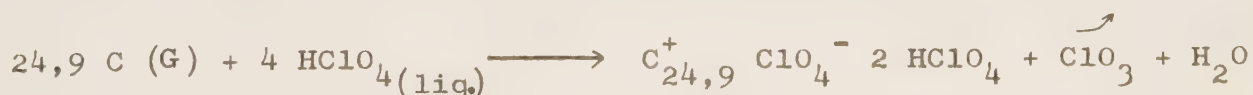
Si l'hémiheptoxyde de rhénium est beaucoup plus stable que Mn_2O_7 , son caractère basique rend la réaction d'insertion problématique comme nous le verrons au chapitre suivant.

A. Ubbelohde (5) avait signalé l'insertion de l'acide periodique dans le graphite en présence d'oxydant, mais il n'avait pu préciser les paramètres des composés obtenus. L'action de H_5IO_6 liquide sur du pyrographite PGCL permet de préparer un produit d'insertion mal défini. Une réaction ménagée a été réalisée à température ambiante, en solution dans le nitrométhane. L'indexation des raies 001 révèle la présence de graphite et d'un mélange de deux composés lamellaires. Par analogie avec les autres composés lamellaires "graphite - oxyde" ou "graphite - acide", ce produit d'insertion incomplet serait formé d'un composé du 1er stade de distance interplanaire $d_i = 8,40 \text{ \AA}$ et d'un composé du 2e stade de distance interplanaire plus faible $d_i = 8,05 \text{ \AA}$.

2) Composés graphite - acide perchlorique

L'acide perchlorique anhydre est préparé selon la méthode de G. Mascherpa (18) par rectification sous pression réduite de solutions d'acide perchlorique à 70% et d'acide sulfurique pur.

L'acide pur s'insère dans le graphite à température ambiante. En deux heures environ, en phase liquide, l'échantillon de pyrographite devient uniformément bleu acier, tandis que dans le liquide se développe une coloration rouge sang, traduisant la formation de trioxyde de chlore. La prise de masse est importante, elle correspond à la formule brute $\text{C}_{8,3}\text{HClO}_4$. Selon Arronson (10), le taux d'ionisation est voisin de 2 ($\text{ClO}_4^-/\text{HClO}_4 \simeq 2$), ce qui permet d'écrire la réaction d'insertion conduisant au composé du 1er stade sous la forme suivante :



La dilatométrie sur pyrographite et l'indexation des raies 001, permettent de calculer la distance interplanaire $d_i = 7,85 \text{ \AA}$. Cette valeur est légèrement inférieure à celle mesurée par W. Rudorff (6) par échange d'ions : $d_i = 7,95 \text{ \AA}$.

Ce résultat semble erroné car le traitement du composé $C_{8,3}HClO_4$ par de l'acide dilué ($HClO_4$ 70 %) conduit à un mélange de composés du 1er et du 2e stades de distances interplanaires : $di_1 = 7,67 \text{ \AA}$ et $di_2 = 7,65 \text{ \AA}$. La distance interplanaire diminue donc quand on passe de l'acide pur à l'acide monohydraté. L'échange anionique effectué par W. Rudorff devait donc être incomplet car la distance interplanaire mesurée est proche de celle du "sulfate de graphite" de départ ($di = 7,98 \text{ \AA}$).

D'autre part, l'insertion de $HClO_4$ 70 % en présence d'un oxydant tel que CrO_3 (ou par électrolyse) conduit à un composé du 2e stade de distance interplanaire $di = 7,70 \text{ \AA}$ (19).

L'évolution du mélange de composés des 1er et 2e stades est lente en atmosphère anhydre ; en quelques jours, ils évoluent en donnant des mélanges de stades $n > 2$ dont la distance interplanaire reste égale à $di = 7,60 \text{ \AA}$.

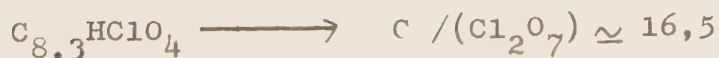
La distance interplanaire diminue donc avec la concentration de l'acide inséré de $di = 7,85 \text{ \AA}$ à $di = 7,60 \text{ \AA}$.

3) Composés graphite - hémiheptoxyde de chlore

L'anhydride perchlorique est préparé par entraînement contrôlé, à température ambiante, de vapeurs d'acide perchlorique anhydre, à travers une colonne d'anhydride phosphorique, selon la méthode mise au point par A. Pavia (20). Le produit pur est recueilli à -78°C , il est relativement stable mais explose au contact du graphite, à température ambiante. L'action de la vapeur, diluée dans l'air sec, sur des échantillons de pyrographite (PGCCL) conduit à un composé noir de formule limite $\text{C}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_7$ appartenant au 2e stade et de distance interplanaire $d_i = 7,78 \text{ \AA}$. En condensant vers -20°C , l'anhydride perchlorique sur ce produit, on aboutit au composé du 1er stade, de couleur bleu métallique, la distance interplanaire étant plus importante, soit $d_i = 7,96 \text{ \AA}$. Ces composés sont relativement stables, mais explosent quelquefois, sans raison apparente.   température ambiante, ils se dissocient lentement, en 24 h, on observe le passage par les stades 2, 3, 4, 5, 6 et 7. Pour les stades supérieurs à 2, la distance interplanaire a pour valeur $d_i = 7,70 \text{ \AA}$.

Des produits analogues ont été préparés par Boehm (25)   partir de Cl_2O_7 dissous dans le tétrachlorure de carbone, ils appartiendraient, d'après nos résultats, au 6e ou 7e stade.

On peut remarquer que le taux de réactif inséré $\text{C} / (\text{Cl}_2\text{O}_7)$ est beaucoup plus important pour le composé lamellaire du 1er stade avec Cl_2O_7 que pour celui avec HClO_4 , soit :



Cette teneur élevée est à rapprocher de l'instabilité des composés "graphite- Cl_2O_7 ".

Sous l'effet d'une brutale élévation de température, les composés du 1er et du 2e stades explosent violemment, le résidu noir présente les raies de diffraction du graphite mais celui-ci semble partiellement désorganisé. Au microscope électronique ($\gamma = 25000$), on observe des paquets de feuillets graphitiques "chiffonnés" transparents (cf. C-III-3). La surface spécifique des échantillons exfoliés est voisine de $230 \text{ m}^2/\text{g}$ selon les mesures d'absorption de Krypton effectuées par A. Thomy (21) ce qui permet de déduire une épaisseur moyenne des empilements de paquets de feuillets de 30 à 40 Å. Pour les stades supérieurs à 2, l'exfoliation est comparable à celle d'autres composés lamellaires (ex : Graphite - SO_3).

Diagrammes de diffraction des composés graphite - HClO_4

Rudorff (Debye Scherrer)			HClO_4 100 %			HClO_4 70 %		
I	$d\text{\AA}$	hkl	I	$d\text{\AA}$	001	I	$d\text{\AA}$	001
m	7,94	001	m	7,87	001	F	10,86	001 (II)
TF	3,985	002	TF	3,95	002	f	7,67	001 (I)
F	2,643	003	F	2,645	003	tff	5,42	002 (II)
m	2,132	200	F	1,964	004	TF _{large}	(3,87	003 (II)
m	2,059	201	F	1,567	005		(3,67	002 (I)
F	1,982	004	m	1,309	006	F	2,742	004 (II)
f	1,853	202	f	1,12	007	f	2,57	003 (I)
tff	1,650	203	f	0,983	008	tf	2,194	005 (II)
F	1,576	005				tf	1,92	004 (I)
tf	1,432	204				F	1,832	006 (II)
m	1,318	006				F	1,57	(007 (II) (005 (I)
tf	1,265	205				tff	1,38	008 (II)
m	1,224	020				tff	1,28	006 (I)
f	1,214	021				m	1,222	009 (II)
f	1,173	022				m	1,099	(0010 (II) (007 (I)
f	1,116	007				f	0,99	0011 (II)
tf	1,044	024						
m	0,983	008						

Diagrammes de diffraction des composés Graphite - Cl₂O₇

1er stade			2e stade			3e stade			4e stade		
I	d Å	ool	I	d Å	ool	I	d Å	ool	I	d Å	ool
m	7,97	001	f	11,6	001	m	14,8	001	m	18	001
TF	3,97	002	TF	3,70	003	tf	7,20	002	ttf	9	002
F	2,643	003	F	2,78	004	tf	4,84	003	ttf	5,89	003
m	1,979	004	m	1,858	006	TF	3,65	004	tf	4,42	004
m	1,582	005	m	1,592	007	F	2,90	005	TF	3,52	005
f	1,318	006	ttf	1,388	008	tf	2,42	006	f	2,783	006
tf	1,130	007	f	1,234	009	m	1,835	008	ttf	2,56	007
tf	0,9895	008	f	1,113	0010	m	1,62	009	ttf	2,218	008
						tf	1,31	0011	tf	1,93	009
						ttf	1,212	0012	m	1,763	0010
						f	1,115	0013	m	1,619	0011
									tf	1,267	0014
									ttf	1,179	0015
									f	1,109	0016
									tf	1,05	0017

4) Composés graphite - hémiheptoxyde de rhénium

L'hémiheptoxyde de rhénium cristallisé en paillettes jaunes hexagonales, fond à 300,3 C et bout à 360,3 C (22). En phase vapeur, le monomère prédomine ; cet anhydride est facilement réductible par le monoxyde de carbone en trioxyde de rhénium en particulier entre 225 C et 280 C.

L'insertion de l'anhydride perrh nique est signalée incidemment dans un mémoire de Croft (2).

Ce réactif étant très onéreux, nous avons dû opérer sur de petits morceaux de pyrographite (PGCCL) ce qui permet, après réaction, de déterminer sur le même échantillon : la prise de masse, la dilatation macroscopique et le cliché de diffraction de rayons X (raies 001).

Entre 200 C et 250 C, l'action de Re_2O_7 en phase vapeur sur le graphite se limite essentiellement à la formation d'un dépôt superficiel de ReO_3 , de couleur brun rouge. Si la réaction se prolonge plusieurs heures, le dioxyde de rhénium apparaît à son tour mais le taux d'insertion est toujours très faible.

En phase liquide, l'échantillon gonfle presque instantanément et devient bleu acier. Ce composé, qui serait du 1er stade, se décompose si l'on poursuit la distillation en 2e stade et trioxyde de rhénium.

En phase vapeur, au voisinage du point d'ébullition de l'oxyde, l'insertion conduit à des mélanges de stades et de ReO_3 .

Afin d'éviter la présence de quantités importantes de ReO_3 sur les produits, nous avons opéré à 360 C par action de l'oxyde liquide sur le graphite puis distillé l'excès de réactif pendant un temps très court (15 à 30 mn).

Les échantillons à faible teneur de Re_2O_7 présentent au clivage (perpendiculairement à l'axe $\vec{C}$) des faces recouvertes de ReO_3 . La réduction de l'anhydride perrhénique s'effectue aussi à l'intérieur des feuillets graphitiques.

Une série d'expériences effectuées dans ces conditions permet de mettre en évidence sur la courbe isotherme (fig. p. les composés de stade $n = 2, 3, \dots$. La dilatation selon l'axe C a été déterminée d'après les diagrammes de rayons X (raies 001).

Les prises de masses des composés des divers stades sont entachées d'erreurs (présence de ReO_3), elles permettent cependant de donner une formule générale approximative :

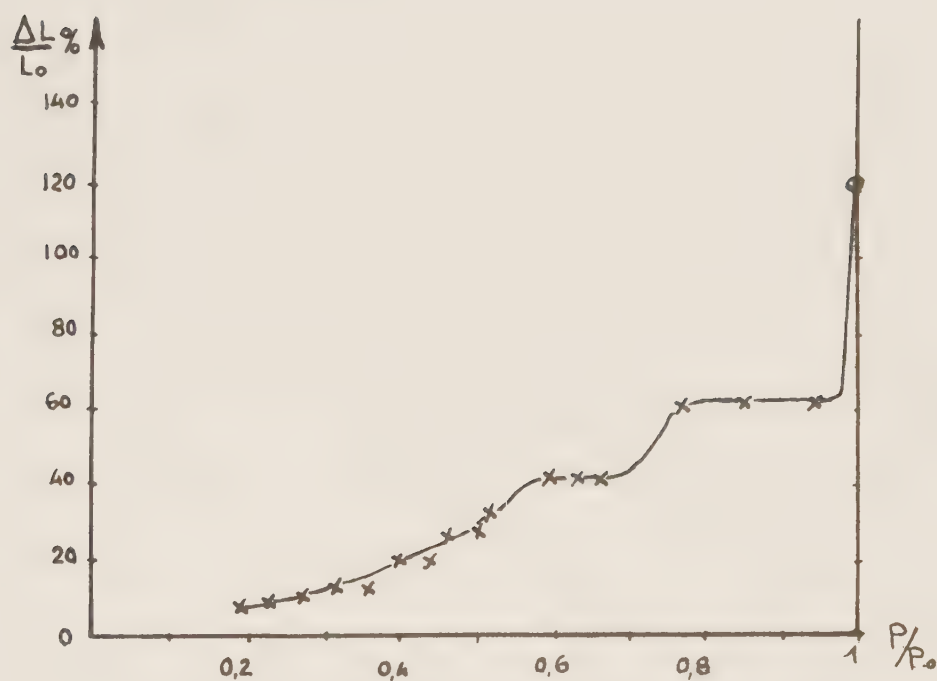
$$5 < C/n \text{Re}_2\text{O}_7 < 6 \quad \text{avec } n = (1), 2, 3, 4, \dots$$

La distance interplanaire est égale à $d_i = 7,45 \text{ \AA}$ pour les composés de stade $n = (1), 2, 3, 4$. pour les stades supérieurs $n = 5, 6$, elle est un peu plus faible $d_i = 7,20 \text{ \AA}$.

L'instabilité du composé du 1er stade provient d'une part, du phénomène de réduction de Re_2O_7 en ReO_3 mais aussi très probablement de la très forte teneur en réactif inséré (le réactif est très dense : $d_{20^\circ} = 8,2$).

M	Re	Cl	S	N
MO_x	Re_2O_7	Cl_2O_7	SO_3	N_2O_5
C/M	~ 3	6	5	4

ISOTHERME DE DILATATION PGCCL Re_2O_7



Diagrammes de diffraction Graphite - Re^{2-7}

2e stade			3e stade			4e stade			5e stade		
I	d Å	ool	I	d Å	ool	I	d Å	ool	I	d Å	ool
f	10,9	001	m	14	001	f	17	001	m	20,3	001
TF	3,61	003	m	7	002	m	9	002	m	10,3	002
m	2,68	004	tf	4,73	003	f	6	003	m	6,89	003
m	2,19	005	TF	3,53	004	f	4,3	004	tf	5,22	004
f	1,80	006	f	2,84	005	TF	3,49	005	f	4,15	005
ttf	1,55	007	m	2,36	006	f	2,54	007	TF	3,46	006
tf	1,35	008	f	2,02	007	m	2,17	008	f	2,95	007
tf	1,20	009	F	1,77	008	m	1,97	009	f	2,58	008
			tf	1,54	009	m	1,75	0010	m	2,28	009
			m	1,416	0010	f	1,46	0012	f	2,05	0010
			f	1,28	0011	f	1,35	0013	m	1,87	0011
						tf	1,250	0014	F	1,72	0012
							1,18	0015	m	1,58	0013
									f	1,476	0014
									f	1,388	0015
									f	1,286	0016

IV - ASPECT CINÉTIQUE DES REACTIONS D'INSERTION

L'insertion des oxydes ou des acides dans le graphite est un phénomène très rapide en phase liquide, de l'ordre de quelques minutes. En phase vapeur, la vitesse de la réaction est fonction de la température de l'échantillon et de la tension de vapeur saturante du réactif ; en général, le produit limite n'est obtenu qu'en plus de 24 heures.

Les courbes cinétiques de prise de masse et de dilatation (fig. p.132 à 137) ont une allure parabolique présentant des accidents : points d'inflexion et paliers correspondant à des composés lamellaires de stade défini.

L'examen d'échantillons de pyrographite, en cours d'insertion a permis d'observer :

- la pénétration du réactif par la périphérie des cristallites provoquant une dilatation plus grande aux extrémités, qu'au centre de l'échantillon.
- la diffusion du réactif entre les feuillets carbonés jusqu'à l'obtention d'un composé de stade défini.

Le phénomène inverse apparaît pendant la désorption du réactif.

La cinétique de la réaction varie considérablement avec la nature des échantillons, ainsi le composé du 2e stade "Graphite N_2O_5 " est obtenu à $-20^\circ C$ en 24 heures avec le pyrographite PGCL et en plus de 40 jours, avec le pyrographite P_1 . Des variations notables apparaissent sur les courbes cinétiques même si l'on utilise des cylindres de pyrographite taillés dans une même plaque.

Les vitesses initiales des réactions d'insertion sont faibles et varient peu avec la température. Dans ces conditions, la détermination de l'ordre et de l'énergie d'activation de la réaction, s'avèrent impossibles.

V - SYNTHESE DES RESULTATS

Lorsque nous avons entrepris cette étude, nous ne disposions que de quelques données fragmentaires sur l'insertion, dans le graphite, de quelques oxydes (CrO_3 , " N_2O_5 " ...) et des acides forts minéraux en présence d'oxydant.

Au cours d'une série d'essais systématiques, nous avons pu préciser les conditions nécessaires à l'insertion : acides ou oxydes supérieurs à caractère d'acide de Lewis. Nous avons mis en évidence plusieurs familles de composés lamellaires nouveaux (N_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 ...), précisé les paramètres des produits déjà connus et, montré que certains acides pouvaient s'insérer directement dans le graphite (HClO_4 , HSO_3Cl , H_6TeO_6).

Les paramètres caractéristiques, de la cinquantaine de composés lamellaires étudiés sont rassemblés dans le tableau de la page suivante.

La distance interplanaire et la composition limite de ces composés peuvent être évaluées en considérant l'encombrement minimal des molécules du réactif à l'état libre. L'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est satisfaisant pour un grand nombre de produits (Tableau page suivante) (Annexe p. 126).

COMPOSES LAMELLAIRES - GRAPHITE - OXYDES
GRAPHITE - ACIDES

Réactifs	di Å distance interplanaire		Formules		Stades n
	Calculées	exp.	Calculées	Expérimentales	
N_2O_5	6,7	7,80	$C_{6,8n} N_2O_5$	$C_{8n} N_2O_5$	2,3,4...
oléums nitriques	-	7,80	-	$C_{(8+2x)n} N_2O_5 \cdot xH_2O$	1,2,3,4...
HNO_3 pur	6,88	7,80	$C_{4,7n} HNO_3$ à $C_{5,9n} HNO_3$	$C_{5n} HNO_3$	1,2,3,4...
SO_3	7,41 à 8,65	7,96/7,90	$C_{4,2n} SO_3$ à $C_{6,1n} SO_3$	$C_{5n} SO_3$	1,2,3...
oléums sulfuriques	-	7,96	-	$4 < C/SO_3 < 5$	1,2,3...
H_2SO_4 (10)	8,05	7,98	$C_{6,9n} H_2SO_4$ à $C_{7,4n} H_2SO_4$	$C_{6,9n} H_2SO_4$	1,2,3...
HSO_3Cl	-	7,92	-	$C_{8n} HSO_3Cl$	1,2,3...
SeO_3	-	-	$C_{5n} SeO_3$ à $C_{6,35n} SeO_3$	-	1,2,3...
CrO_3	8,15	7,95	$C_{5,3n} CrO_3$	$C_{5n} CrO_3$	2 et 3
MoO_3	7,05	6,7 < di < 6,9	$C_{5,3n} MoO_3$	-	$n \geq 5$
Cl_2O_7	-	7,96/7,70	$C_{12n} Cl_2O_7$	$C_{12n} Cl_2O_7$	1,2,3...
$HClO_4$	-	7,85	$C_{8,5n} HClO_4$	$C_{8,3n} HClO_4$	1,2,3...
H_5IO_6	8,40	8,40/8,05	$C_{9,3n} H_5IO_6$	-	1,2
Re_2O_7	8,83	7,45/7,20	$C_{4,5n} Re_2O_7$ à $C_{5,3n} Re_2O_7$	$C_{5,5n} Re_2O_7$	1,2,3...
Mn_2O_7	-	-	-	-	-

Les formules expérimentales sont données avec comme indice le nombre entier le plus proche des valeurs expérimentales.

PROPRIETES PHYSIQUES

DES

COMPOSES LAMELLAIRES

I - PROPRIETES ELECTRIQUES

1) Mesures de résistivité électrique

L'insertion d'atomes ou de molécules dans le graphite est accompagnée d'une augmentation notable de la conductibilité électrique (3)(5), en particulier, selon une direction parallèle aux feuillets graphitiques. Les molécules d'halogénures métalliques ou d'acides se comportent comme des accepteurs d'électrons, le graphite devenant un macrocation aromatique. Avec les métaux alcalins, le transfert électronique est inversé, les feuillets graphitiques peuvent donc être considérés comme des macromolécules aromatiques amphotères.

La mesure de la résistance électrique selon l'axe $\vec{a}$ est une méthode de choix pour suivre l'insertion de molécules d'oxyde dans le graphite et comparer nos résultats avec ceux obtenus sur les composés "graphite - acide".

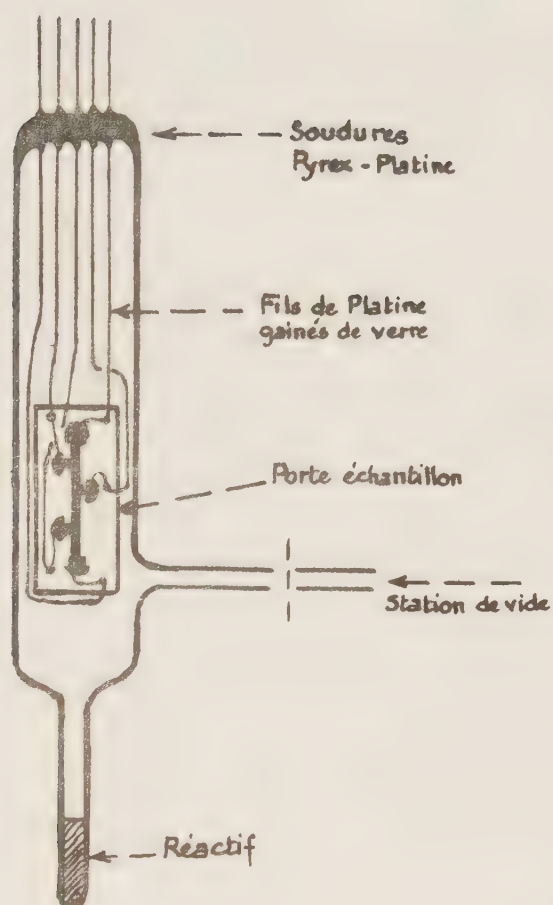
Pour effectuer ces premières expériences, au laboratoire, nous avons mis en oeuvre la méthode potentiométrique à "quatre points" à l'aide d'un microhmètre Fabelle M 132 travaillant en courant alternatif ($I \approx 40$ mA).

La préparation d'échantillons de bonne qualité (mise au point par Ubbelohde) (5) est longue et délicate, il faut tout d'abord cliver de fines lamelles de pyrographite HOPG* de dimensions 30 mm x 10 mm x 0,1 mm, puis les découper selon une ébauche en acier inoxydable à l'aide d'une petite fraise de dentiste (schéma p.). Les extrémités de l'échantillon sont recouvertes d'un dépôt électrolytique d'or à partir d'une solution de cyanure d'or et de potassium à 20 g/l, pendant 24 h sous une intensité de 200 mA environ. (schéma p. 64).

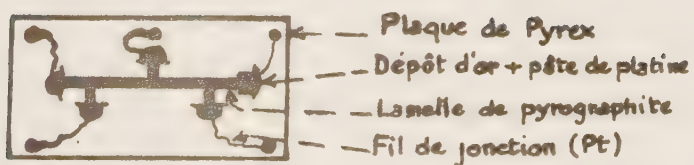
* High Oriented Pyrographite (fourni gracieusement par la Sté Union Carbide)

MESURES DE CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE

RÉACTEUR



PORTE ECHANTILLON



Le vernis protégeant le reste du conducteur est ensuite dissous à l'acétone. Les fils de mesure en platine sont raccordés aux bornes à l'aide d'une pâte au platine (Jonhson - Matthey), l'ensemble étant chauffé à 600°C sous courant d'azote afin d'éliminer toute trace de solvant de la pâte. Etant donné le caractère corrosif et hygroscopique des réactifs, les mesures sont faites en tube scellé, décrit sur la figure p. 64.

Le courant traverse l'échantillon par les deux extrémités, la différence de potentiel est mesurée sur les deux branches latérales, la cinquième borne est utilisée pour les mesures d'effet Hall et pour vérifier l'homogénéité de l'échantillon ($R = 2 R_x$).

Avant toute expérience, les échantillons de pyrographite sont testés, et ne sont retenus que les conducteurs dont la résistivité est inférieure à $5 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ et dont la variation de résistivité avec la température est inférieure (5) à $\frac{\rho_{77^\circ\text{K}}}{\rho_{300^\circ\text{K}}} \leq 0,60$.

Le réactif pur est introduit sous atmosphère anhydre puis distillé dans le tube porte échantillon dont l'extrémité est refroidie à -196°C .

La réaction est effectuée à température constante sous une tension de vapeur définie. Dès que celle-ci est suffisante (17) la réaction commence, la résistance de l'échantillon décroît très rapidement pour un taux d'insertion faible, elle se stabilise lors de la formation du composé limite. Tout incident au cours de la manipulation, rupture d'un contact de l'échantillon par exemple, est observé immédiatement sur la courbe.

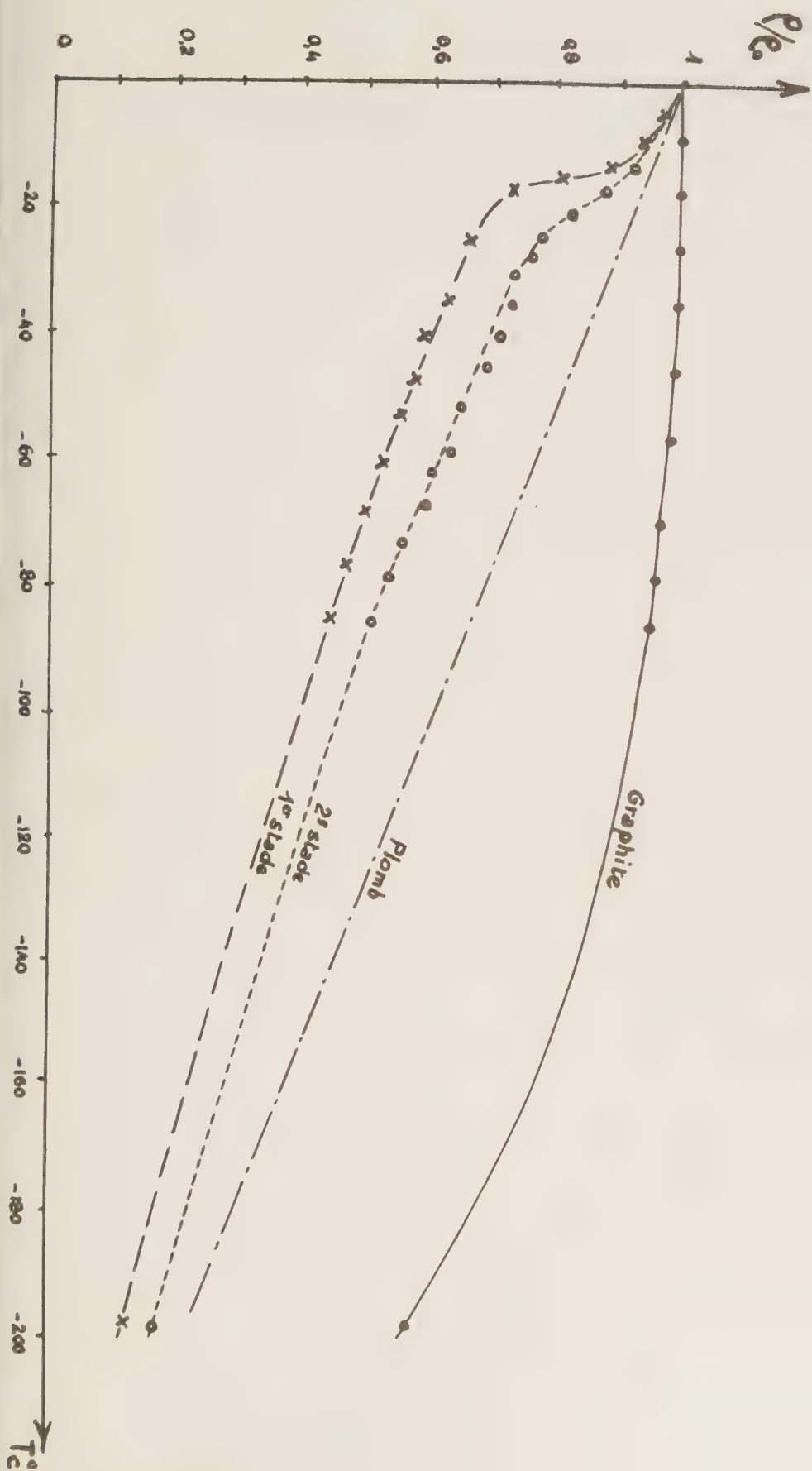
Lorsque la valeur limite de la résistance est atteinte pour un stade donné (l'épaisseur de l'échantillon est mesurée au cathéto-mètre ou au Palmer (1/50 mm), on mesure la variation de résistance en fonction de la température, on en déduit donc : la résistivité spécifique et sa variation avec la température.

Dans la gamme 0° , -80°C , les températures ont été obtenues à l'aide de mélanges acétone - carboglace.

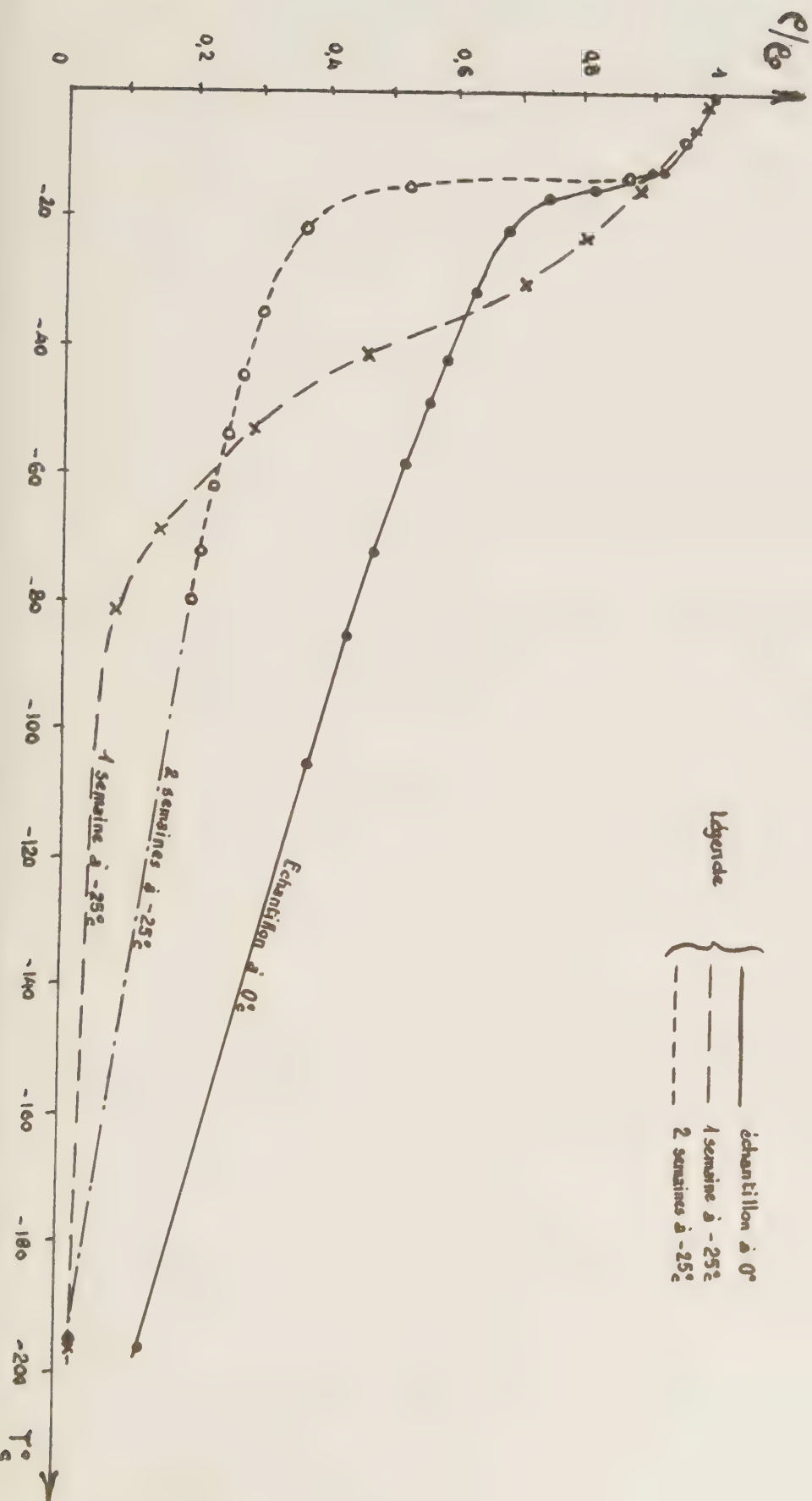
L'insertion de N_2O_5 pur, HNO_3 100 % et d'oléums nitriques dans le graphite permet d'observer des valeurs identiques de résistivité pour les composés d'un même stade (tableau p. 73). Le transfert électronique graphite-réactif serait donc indépendant de la concentration et aurait pour valeur selon Ubbelohde (5) : $C_{24}^+ \text{A}^- \text{m AH}$ dans le cas d'un acide AH. En conséquence, on pourrait observer une localisation des charges pour l'anhydride nitrique c'est à dire formation d'ions NO_3^- et donc départ de dioxyde d'azote. Si la première hypothèse est compatible avec la structure ionique de N_2O_5 à basse température, la seconde semble très peu probable, la formation de quantité notable de vapeurs rousses n'a pas été observée. D'autre part, les premières mesures magnétiques effectuées sur ces composés lamellaires semblent indiquer (chapitre suivant) l'existence d'un seul type de molécules insérées avec un transfert de charges partiel.

Les composés lamellaires graphite - N_2O_5 - H_2O ont des conductibilités voisines de celles des métaux tels que : Ag, Au, Pb... leurs coefficients de température sont similaires. La meilleure conductibilité électrique des "nitrates de graphite" par rapport à celle des "sulfates de graphite" est liée à l'acidité de Lewis de N_2O_5 supérieure à celle de SO_3 .

Les courbes de variation de résistivité en fonction de la température (fig. p. 67) présentent une rupture de pente vers -20°C interprétée par Ubbelohde et coll. (5) comme l'existence d'une transformation de type λ . A l'ambiante, le réactif inséré serait dans un état liquide désordonné tandis qu'à basse température, s'ébaucherait une organisation tridimensionnelle.

RESISTIVITÉ DES COMPOSÉS GRAPHITE - HNO_3 

RESISTIVITÉ DES COMPOSÉS GRAPHITE - HNO_3 INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE



Nous avons mis en évidence l'organisation du réactif en effectuant les mesures sur un même échantillon préparé à 0°C puis maintenu une ou deux semaines au voisinage de la température de transformation ($T \simeq -25^{\circ}\text{C}$). L'organisation tridimensionnelle est lente, la conductibilité croît considérablement à basse température dès que l'organisation devient notable. Nous avons mis à profit ces observations pour examiner le composé organisé par RMN et diffraction des rayons X (fig. p. 68).

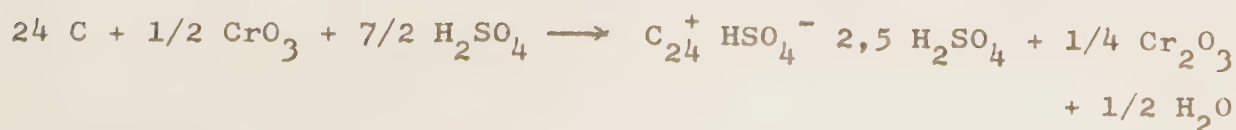
L'insertion de trioxyde de soufre dans le graphite même en faible quantité provoque une forte diminution de la résistance ; la variation de résistivité en fonction de la température (composé résiduel G-SO_3 , courbe p. 70) diffère notablement de celle du graphite et présente un caractère métallique analogue à celui du plomb.

Cette tendance est plus accentuée pour le composé limite du 1er stade dont la variation de résistivité $\frac{\rho_{77^{\circ}\text{K}}}{\rho_{300^{\circ}\text{K}}}$ est voisine de celle du sulfate de graphite du 1er stade (courbe p.).

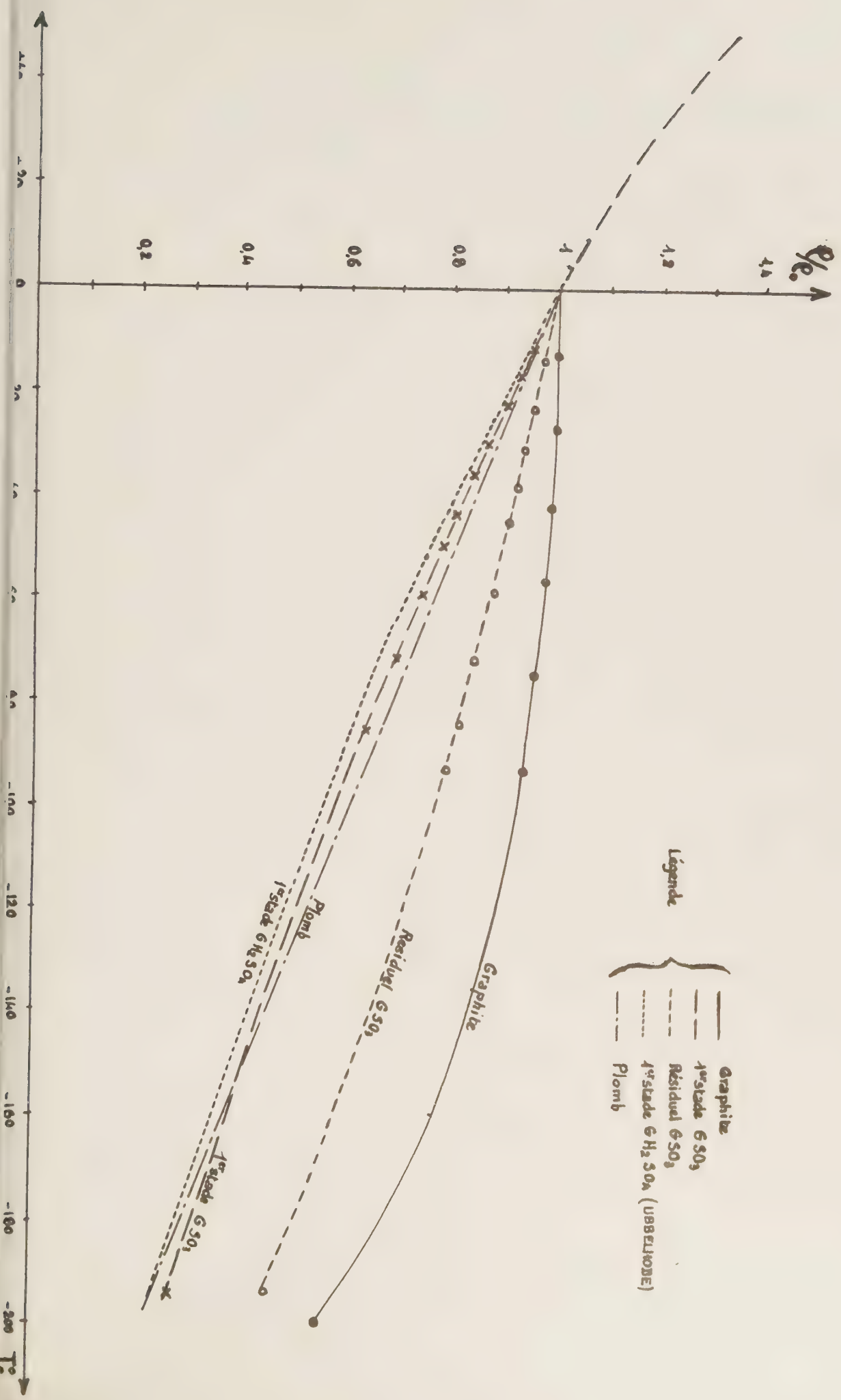
Dans le graphite les porteurs de charge majoritaires sont les électrons, l'insertion de SO_3 provoque l'apparition de trous majoritaires pour les composés du 1er et du 2e stades (paragraphe suivant : Mesures d'effet Hall), phénomène observé antérieurement sur les sulfates de graphite (3).

L'insertion du trioxyde de soufre dans le graphite entraîne donc un transfert électronique important donnant un caractère métallique à l'échantillon, mais la conductibilité par trous (majoritaires) est un peu plus faible que celle du sulfate de graphite.

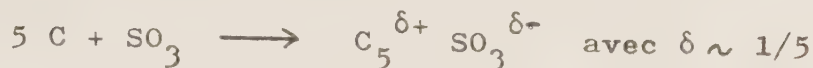
La réaction d'insertion de H_2SO_4 dans le graphite en présence d'un oxydant (CrO_3) s'écrit sous la forme suivante d'après Arronson (10) :



RESISTIVITÉ DES COMPOSÉS GRAPHITE - SO_3



Comme SO_3 s'insère directement dans le graphite, l'équation de la réaction prend la forme suivante :



2) Mesures d'effet Hall

Ces mesures ont été effectuées par M. Viard* sur des échantillons à 5 contacts préparés pour les mesures de résistivité. Etant donné l'appareillage utilisé, nous n'avons pu réaliser les expériences qu'à température ambiante sur les composés graphite - SO_3 du 1er et du 2e stade .

La variation de la tension de Hall en fonction du champ magnétique est sensiblement linéaire, elle est de signe positif, ce qui rend compte d'une conductibilité majoritaire par trous tandis que la conductibilité du graphite est de type électronique. Un phénomène analogue est observé (3) lors de l'insertion de molécules (H_2SO_4 , $\text{Br}_2 \dots$) dans le graphite.

Graphite SO_3	1er stade	2e stade
V_H (B = 1 tesla)	18 μV	15 μV
R_H m^3/C	16 10^{-8}	9 10^{-8}

La détermination de la constante de Hall R_H et de la conductibilité des composés lamellaires ne nous permet pas de déterminer la mobilité et le nombre des porteurs de charges puisque la conduction est de type mixte.

* Laboratoire de Physique des dépôts métalliques - Service de M. le Professeur Fléchon.

CONCLUSION

L'insertion des oxydes, comme celle des acides, dans le graphite s'accompagne d'une forte augmentation de la conductibilité électrique pour atteindre celle des métaux les plus conducteurs.

Cette variation est due, comme l'indiquent les mesures d'effet Hall, à l'apparition de porteurs de charges positifs majoritaires.

Le transfert électronique des composés "graphite - N_2O_5 " est supérieur à celui des composés "graphite - SO_3 " car N_2O_5 est un acide de Lewis plus fort que SO_3 . Le même effet est observé dans le cas de HNO_3 et H_2SO_4 .

L'organisation à basse température de l'acide nitrique interlamellaire est un phénomène très lent qui s'accompagne d'un accroissement considérable de la conductibilité électrique au voisinage du point de transformation.

Resistivité des composés lamellaires

Composé	$\rho \times 10^5 \text{ cm}$ à 0°C	$\frac{\rho_{C-77^\circ \text{ K}}}{\rho_{C-273^\circ \text{ K}}}$	$\frac{\rho_C}{\rho_G}$ à 0°C	$\frac{\rho_C}{\rho_G}$ à 77° K
G-N ₂ O ₅ -H ₂ O				
1er stade	0,215	0,13/0,03	0,053	0,0011
2e stade	0,205	0,16	0,051	0,0015
G-SO ₃				
1er stade	0,85	0,26	0,22	0,09
"Résiduel"	≈ 1,7		≈ 0,46	
G-H ₂ SO ₄ (5)				
1er stade	-	0,23	-	0,088
G-HNO ₃ (5)				
1er stade	0,36	0,13	-	-
2e stade	0,40	-	-	-

II - PROPRIETES MAGNETIQUES

1) Mesures de susceptibilité magnétique

Parmi les quelques travaux antérieurs sur les propriétés magnétiques des composés moléculaires d'insertion, figure une étude sur les composés "graphite-brome" (23). L'insertion du brome dans le graphite s'accompagne d'une forte diminution de l'anisotropie magnétique, le diamagnétisme des échantillons étant d'autant plus faible que le taux d'insertion est élevé.

La diminution de diamagnétisme a été observée sur des produits mal définis "carbone- H_2SO_4 " (24).

Quelques mesures de susceptibilité ont pu être effectuées sur des échantillons pulvérulents par la méthode de Faraday grâce à l'amicale collaboration de M. Zanné*. La mise au point d'une balance plus sensible par G. Furdin** (28) nous a permis de préciser certains résultats du tableau page suivante.

Les composés du graphite avec SO_3 , CrO_3 et HNO_3 sont pratiquement amagnétiques dès que le taux d'insertion limite est atteint. On ne retrouve plus l'additivité des susceptibilités des constituants comme en chimie organique (avec certains facteurs correctifs). D'autre part, ce diamagnétisme faible ne varie pas avec la température entre $+25^\circ\text{C}$ et -196°C . Ceci montre qu'il n'y a pas superposition d'un paramagnétisme de Pauli au diamagnétisme du graphite.

2) Résonance Magnétique Nucléaire

La RMN est l'une des rares techniques capables d'apporter des éléments nouveaux sur les problèmes de l'état solide, en particulier sur :

- la structure
- la nature des liaisons chimiques
- les phénomènes dynamiques qui interviennent en phase solide.

* ** Laboratoire de Chimie Minérale associé au CNRS n° 158.

* Service de M. le Professeur J. AUBRY

** Service de M. le Professeur A. HEROLD

Réactif	Composé	χ /lg de graphite	$(\chi_G + \chi_R)$
SO_3	C_5SO_3	** $-0,69 \cdot 10^{-6}$ uem cgs	-7,70
	C_{10}SO_3	-1,5 "	-7,5
	Résiduel	-4 "	-7,3
CrO_3	$\text{C}_{15,5}\text{CrO}_3$	0 "	-7,10
	C_6CrO_3 (présence de CrOx)	+40 "	-6,75
HNO_3	C_5HNO_3	** -0,34 "	-7,62
	$\text{C}_{10}\text{HNO}_3$	≈ 0 "	-7,46
	Résiduel	-3,5 "	$\approx -7,3$

** G. FURDIN, Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Service de Monsieur
le Professeur HEROLD

a) RMN de l'azote^{*}

Les nitrates de graphites présentant une transformation de phase vers -20°C ont été choisis pour cette étude.

La sensibilité du spectromètre à induction nucléaire a été estimée avec un échantillon d'acide nitrique pur à $4,3 \cdot 10^{20}$ noyaux d'azote N^{14} .

Si les échantillons pulvérulents de "nitrate de graphite" ne dérèglent que faiblement l'accord des circuits oscillants émetteur et récepteur du spectromètre, ils provoquent, par ailleurs, un bruit de fond très important dû, probablement, à des contacts électriques instables entre les différentes particules.

En absorption, la largeur des raies des réactifs purs est de l'ordre de 0,1 Gauss, l'intensité de la raie fine et intense est en accord avec la composition du réactif.

Réactifs	HNO_3 100 %	HNO_3 70%	Oléum à 95% N_2O_5 total
Intensité	100	70	115(110 calculé)

Les nitrates de graphite du 2e stade de composition comprise entre 80 et 95 % N_2O_5 total ne donnent aucun signal d'absorption ou de dispersion. Les composés du 1er stade (G-HNO_3 et G-Oléums) présentent un signal dont la largeur de raie est voisine de 1 Gauss, l'intensité mesurée est très faible.

Rappelons que le composé du 1er stade n'est stable qu'en présence d'un léger excès de réactif. La raie de résonance élargie pourrait provenir du liquide en excès adsorbé sur les cristallites de l'échantillon.

^{*} En collaboration avec :

- J. Connard, Centre de Recherches sur les solides à organisation cristalline imparfaite - Orléans.
- M. Gourdji, Institut d'Electronique Fondamentale Faculté d'Orsay

Deux arguments favorables à cette hypothèse sont :

- l'absence de déplacement chimique
- la variation d'amplitude du signal en fonction de la température.

Quand la température décroît, l'intensité du signal diminue et devient nulle vers -50°C ($T_{\text{F HNO}_3} = -48^{\circ}\text{C}$) sans élargissement de la raie.

Des essais complémentaires sur pyrographite n'ont pas apporté d'éléments nouveaux, les noyaux d'azote du réactif inséré doivent être très peu mobiles, le bruit de fond masquant la raie très large correspondante.

b) RMN de l'hydrogène

L'étude des protons des acides insérés dans le graphite a été effectuée* par Résonance Magnétique Nucléaire sur un spectromètre BRUCKER 4 FX 90 avec transformée de Fourier.

La RMN du proton est plus favorable que celle de l'azote car la sensibilité est environ mille fois plus grande. Les spectres ont été réalisés à 90 MHz sous un champ magnétique de 21 K gauss par transformée de Fourier. Les spectres représentés (fig. p. 81) résultent de l'accumulation de 500 interferogrammes. Pour avoir une gamme de balayage de 31 KHz nous avons utilisé un "DWELL TIME" de 62 μs et un "DELAY" égal, la durée de l'impulsion étant de 5 μs . Les accumulations des interferogrammes sont faites sur 1000 points et la transformée de Fourier sur 400 points.

Le déplacement chimique des protons dans les acides purs (HNO_3 , H_2SO_4) par rapport au T.M.S. est voisin de 10,3 ppm ; en tenant compte de la correction de diamagnétisme, on retrouve le déplacement chimique calculé $\delta \approx 11$ ppm.

* En collaboration avec P. GRANGER, Laboratoire de Chimie Théorique, Service de M. le Professeur BARRIOL, Université de Nancy I.

Les composés lamellaires ont été préparés à partir de cylindres de pyrographite ($\phi \simeq 9$ mm ; $h \simeq 10$ à 30 mm) selon les méthodes décrites dans la première partie.

Au cours de nos premières expériences, nous avons mesuré le déplacement chimique des protons par rapport au tétraméthylsilane par la méthode de substitution et constaté un déplacement des raies de résonance qui pouvait provenir des variations de champ magnétique.

Pour pallier cet inconvénient, nous avons perforé les cylindres de pyrographite selon leur axe de révolution parallèle à l'axe C afin de placer au centre de l'échantillon, un capillaire scellé contenant quelques microlitres de TMS permettant d'avoir une référence externe.

La correction de déplacement chimique due à la susceptibilité magnétique des échantillons (composé lamellaire, verre Pyrex, TMS) est très faible, de l'ordre de 1/10 ppm, c'est à dire de la précision des mesures.

$$n_{\text{Hz}} = 4 \pi v_0 \left[(\chi_1 - \chi_2) \left(\frac{a}{r}\right)^2 + (\chi_2 - \chi_3) \left(\frac{b}{r}\right)^2 \right]$$

$$\chi_1 \text{ (TMS)} = -0,54 \cdot 10^{-6} \text{ uem cgs/g}$$

$$\chi_2 \text{ (verre)} = -0,74 \text{ " " "}$$

$$\chi_3 \text{ (composé)} = -0,171 \text{ " " " dans le cas de G-HNO}_3 \text{ 1er stade}$$

$$v_0 = 90 \text{ MHz}$$

$$a, b, r : \text{voir schéma ci-après } (a \simeq 0,5 \text{ mm})$$

$$b \simeq 0,7 \text{ mm}$$

$$r \simeq 2 \text{ mm}$$

$$\Rightarrow n \neq 10 \text{ Hz}$$

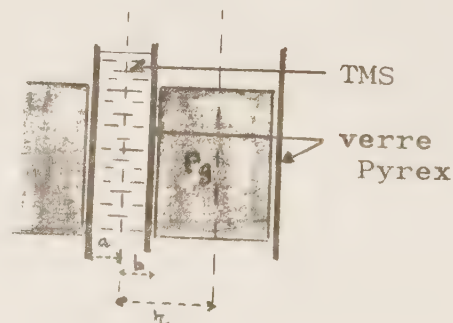
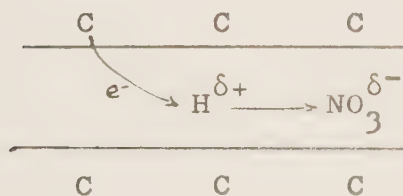
La susceptibilité magnétique des différents composés lamellaires "Graphite - Acide" variant faiblement pour les produits de stade inférieur, on pourra donc en première approximation, comparer les déplacements chimiques expérimentaux entre eux.

Les premiers spectres de RMN effectués sur nos composés "Graphite - Acide" ne présentent en général qu'une ou deux raies fines dont la largeur à mi-hauteur est voisine de 100 Hz. Nous attribuons ces raies aux protons de l'acide libre en excès, lorsqu'il existe, ou à ceux de l'acide interlamellaire.

Les protons de l'acide interlamellaire sont d'un seul type, leur mobilité est comparable à celle dans l'acide libre, il est raisonnable d'admettre une répartition statistique de ces protons sur tous les anions intercalaires.

Une détermination plus précise de la largeur de raie est illusoire étant donnée l'importance des facteurs correctifs dus à la forme, la texture, l'homogénéité... de l'échantillon.

Le déplacement chimique des protons des composés d'insertion étant plus faible que celui de l'acide libre, on peut penser que l'environnement électronique est plus important et que les protons portent une charge $H^{\delta+}$, le transfert électronique s'effectuant selon le schéma ci-dessous :



Le déplacement chimique des protons des composés lamellaires du 1er stade est fonction de la nature de l'acide inséré (tableau ci-dessous).

1er stade	$\delta/\text{TMS ppm}$	$\delta/\text{acide libre ppm}$	L/2 demi largeur Hz
G - HClO_4	2,1	8,3	90
G - H_2SO_4	7,85-9,55	2,5-0,8	110-70
G - HNO_3	9,05	1,3	70
G - HSO_3Cl	9,15	1,2	100

L'une des causes de cette variation peut être attribuée à une variation de transfert électronique par molécule d'acide, croissante de HNO_3 à HClO_4 , que l'on peut rapprocher de la représentation classique (obtenue par électrochimie (5)(10)).

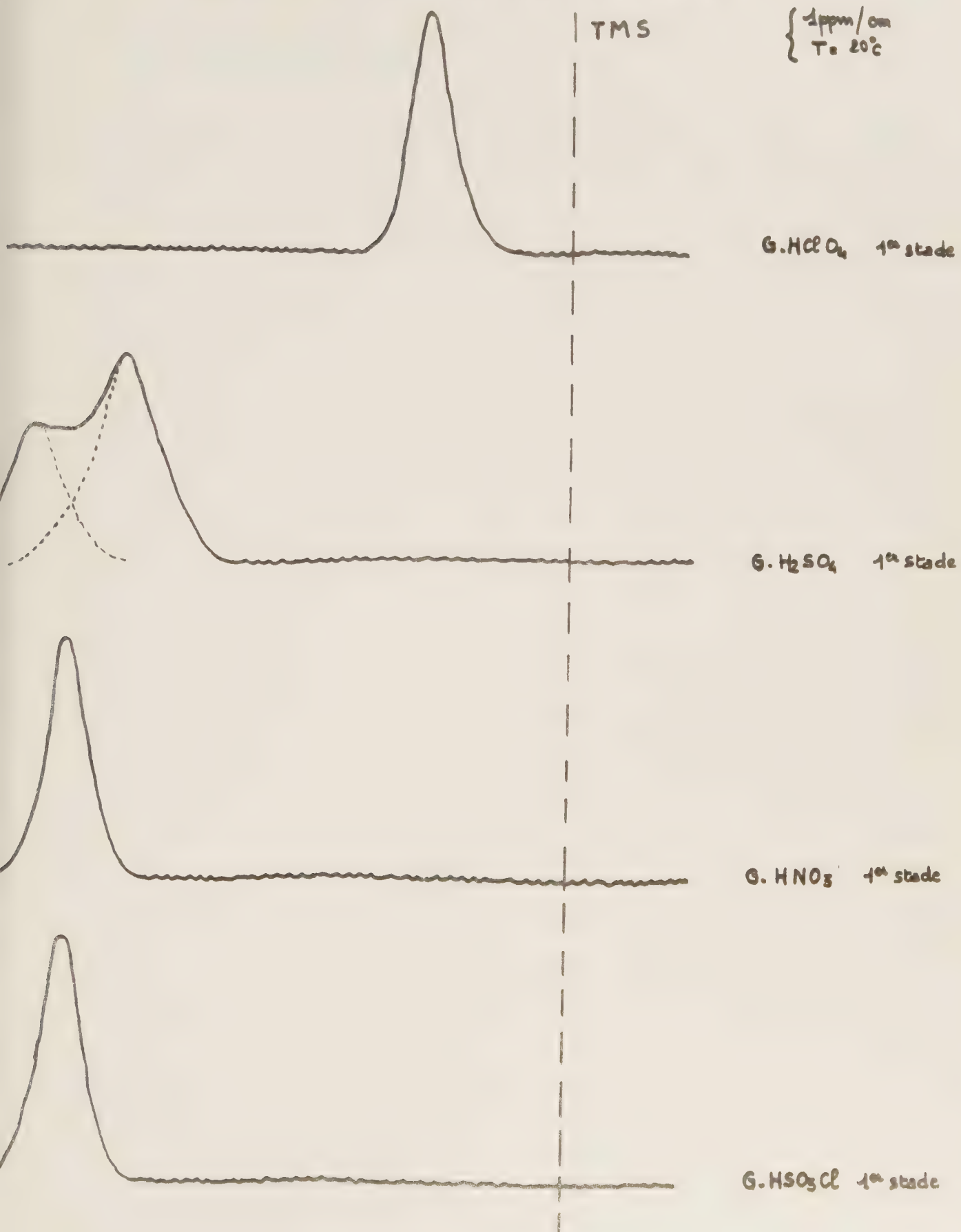


La raie large observée dans le composé Graphite - H_2SO_4 peut être décomposée en deux raies de même surface espacées de 145 Hz, ce qui correspond à deux types de protons $\text{H}^{\delta+}$ $\text{H}^{\delta'+}$ en quantité équivalente.

La mobilité des protons des acides interlamellaires est sensiblement la même que celle dans les acides libres ce qui confirme les données radiocristallographiques indiquant une faible organisation des couches de réactif inséré.

SPECTRES DE RMN (H) DES COMPOSES GRAPHITE - ACIDE DU 1^{er} STADE

81.



- Composés Graphite - HNO_3

Le déplacement chimique observé dans le cas du composé du 1er stade reste sensiblement le même pour les composés de stade supérieur. L'environnement électronique des protons est donc peu modifié par le taux d'insertion. Comme d'autre part, la susceptibilité magnétique des échantillons varie faiblement d'un composé à l'autre, on est conduit à admettre que les interactions Graphite - proton sont pratiquement indépendantes de la quantité de réactif inséré.

Les nitrates de graphite présentent une transformation du 2e ordre vers -25°C (5). L'étude par RMN du proton nous a permis d'observer en température variable une variation progressive de la largeur de raie de part et d'autre de la température de transformation et une discontinuité dans la zone de température -20°C à -30°C (fig. p. 83).

Les protons de l'acide inséré, très mobiles à température ambiante se figent, la "raie de solide" est observée à une température nettement inférieure au point de fusion de l'acide libre, ce qui correspond bien à l'organisation de l'acide nitrique inséré, mise en évidence par les mesures de diffraction des Rayons X et de résistivité électrique (chapitres I et IV).

Signalons que cette organisation a été observée en spectroscopie d'électrons par B. Bach (17) sur les noyaux d'azote.

L'organisation du réactif interlamellaire affecte donc essentiellement les ions nitrates, à température ambiante les protons sont mobiles comme dans l'acide libre et à température inférieure à -25°C , ils tendent à se fixer sur le réseau. Les données de la RMN ne permettent pas de savoir si ces atomes sont liés à des molécules déterminées (existence de deux espèces insérées : ions et molécules neutres) ou s'ils sont répartis également entre des ions portant des charges négatives.

SPECTRES DE RMN (H) DES COMPOSES

83.

GRAPHITE - HNO_3 DU 1^{er} STADE



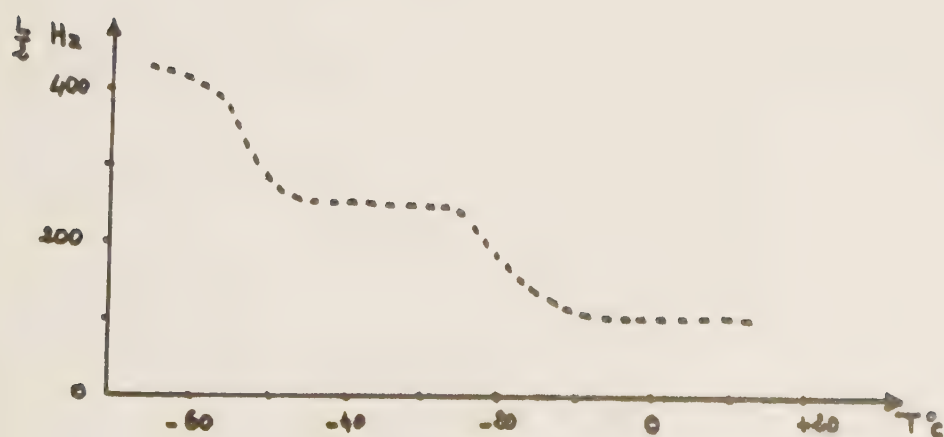
$T = -58^\circ\text{C}$



$T = -41^\circ\text{C}$



$T = -15^\circ\text{C}$



- Composés Graphite - HSO_3Cl

Ces composés avaient été préparés afin d'examiner l'absence ou l'existence d'un déplacement chimique lié à la composition comme dans les nitrates de graphite.

Si aucun déplacement n'est observé pour ces derniers, on note une variation continue du déplacement chimique en fonction du stade pour les composés Graphite - HSO_3Cl (tableau ci-dessous). Cet effet peut être attribué soit à une modification de l'environnement électronique des protons en fonction de la teneur en réactif, soit à une variation notable de la susceptibilité magnétique.

Une étude structurale permettrait de mieux comprendre les effets observés.

G - HSO_3Cl	δ/TMS ppm	$\delta/\text{acide libre}$ ppm	L/2 Hz
1er stade	9,15	1,2	100
2e stade	8,55	1,8	120
3e stade	7,4	2,9	90
4e stade	6,2	4,1	100

(fig. p. 84bis).

SPECTRES DE RMN (H) DES COMPOSES GRAPHITE - HSO_3Cl

84.

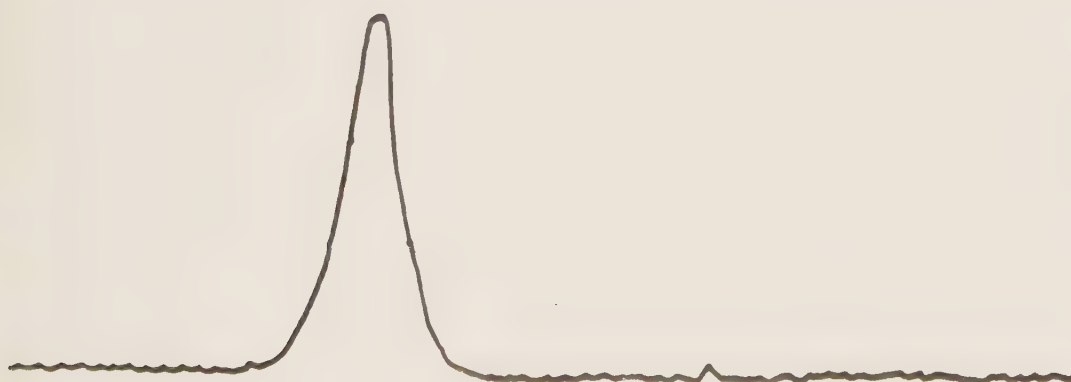
$\left\{ \begin{array}{l} T = 20^\circ\text{C} \\ 1\text{ ppm/cm} \end{array} \right.$



G. HSO_3Cl 1^{re} stade



G. HSO_3Cl 2^e stade



G. HSO_3Cl 3^e stade



G. HSO_3Cl 4^e stade

En conclusion, l'étude par RMN du proton des composés lamellaires Graphite - Acide nous a permis de mettre en évidence :

- l'existence d'un seul type de proton pour les monoacides (ou de deux pour les diacides) dont le déplacement chimique expérimental varie dans le même sens que le transfert électronique pour les composés du 1er stade
- une mobilité des protons comparable à celle observée pour l'acide libre ce qui traduit une faible organisation du réactif inséré
- une variation discontinue de mobilité en fonction de la température au voisinage de la transformation λ des nitrates de graphite.

III - PROPRIETES OPTIQUES

1) Aspect des échantillons

L'insertion progressive de réactifs dans le graphite s'accompagne de variations d'aspect et de coloration. Du gris métallique du graphite, on passe au noir mat (composés pauvres) puis au gris bleuté et finalement à la coloration bleu acier dès que le taux d'insertion est compris entre les valeurs du 1er et du 2e stades.

Sous l'effet de la température ou de la pression, le réactif interlamellaire se désorbe lentement, mais une élévation brutale de température provoque l'exfoliation, les paillettes prennent des formes vermiculaires (paragraphe 3).

Les travaux de G. Hennig (3) sur l'absorption dans le visible des sulfates de graphite avaient mis en évidence un maximum de transmission variant avec la composition.

1er stade	$\lambda = 0,68$	$1/2 \sim 0,2 \mu$	(1 = largeur de la bande)
2e stade	$\lambda = 0,96$	$1/2 \sim 0,33 \mu$	

Cet auteur avait clivé des monocristaux de graphite pour obtenir des échantillons d'épaisseur, comprise entre 0,2 à 2 μ . Nous n'avons pu poursuivre ces expériences ne disposant que de membranes de carbone* d'épaisseur $e = 5 \mu$ qui sont totalement opaques dans le visible et l'infrarouge.

2) Absorption infrarouge

Les membranes de carbone étant opaques dans l'infrarouge proche, nous avons dû opérer sur des composés pulvérulents dispersés dans du bromure de potassium RP. Les pastilles, comprimées sous 10 t/cm^2 ont été étudiées à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 457 à double faisceaux, à température ambiante.

* Sté Le Carbone Lorraine

Les spectres d'absorption des composés "Graphite - HNO_3 " du 1er et du 2e stades sont identiques, une seule bande fine apparaît vers 1390 cm^{-1} (fig. p. 89). Elle correspond au mouvement de rotation des ions NO_3^- à l'intérieur des feuillets carbonés. Cette bande a été observée antérieurement (29) sur des composés résiduels "Graphite- HNO_3 ". Les molécules d'acide nitrique interlamellaires sont donc dans un état pseudoliquide à l'ambiante (chapitre Structure) et disposées parallèlement aux plans graphitiques ainsi que l'avait proposé W. Rudorff (6).

Les spectres des composés "Graphite - SO_3 " du 1er et du 2e stades sont identiques, ils présentent de nombreuses bandes d'absorption qui ne correspondent pas à un excès de réactif car certaines d'entre elles sont absentes ou décalées en fréquence (fig. p. 89).

Dans le tableau p.88 figurent les bandes d'absorption observées pour les composés "Graphite - SO_3 " ainsi que celles des variétés SO_3^β et SO_3^γ . On remarque tout d'abord l'absence de la bande intense à 515 cm^{-1} , l'apparition de deux bandes nouvelles à 457 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} et le décalage des bandes d'absorption de SO_3^β , de valeurs 2390 cm^{-1} , 940 cm^{-1} , 790 cm^{-1} et 730 cm^{-1} .

En comparant les spectres du trioxyde de soufre pur à l'état vapeur, liquide ou solide (variétés γ et β) avec celui du trioxyde inséré, on constate que celui-ci est dans un état très proche du solide. L'absence des bandes intenses à 698 cm^{-1} , 665 cm^{-1} et 652 cm^{-1} de SO_3^γ (27) semble indiquer que le réactif interlamellaire cristallise dans la variété fibreuse SO_3^β .

Remarquons que P. Vitse (26) dans son étude sur les oléums et pernitrols, avait observé la transformation lente mais irréversible de SO_3^γ en SO_3^β .

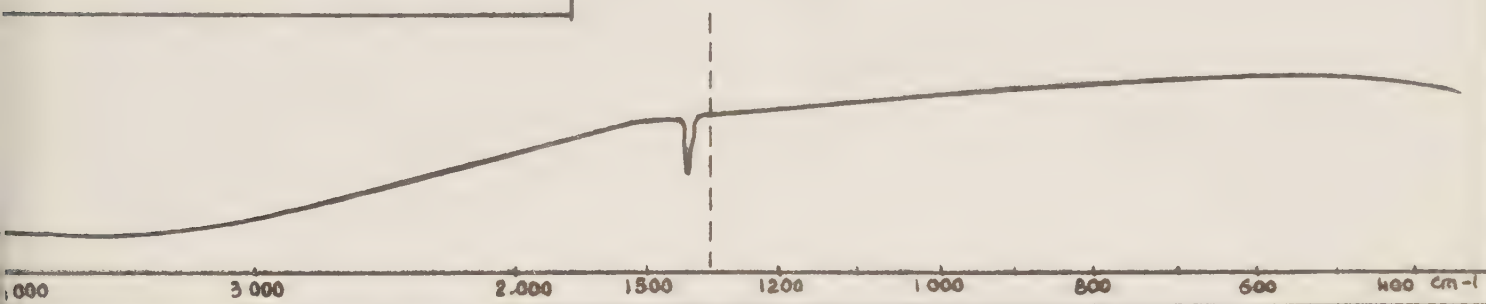
A température ambiante, le trioxyde de soufre inséré cristallise dans la structure déformée de SO_3^β .

Spectres IR du trioxyde de soufre

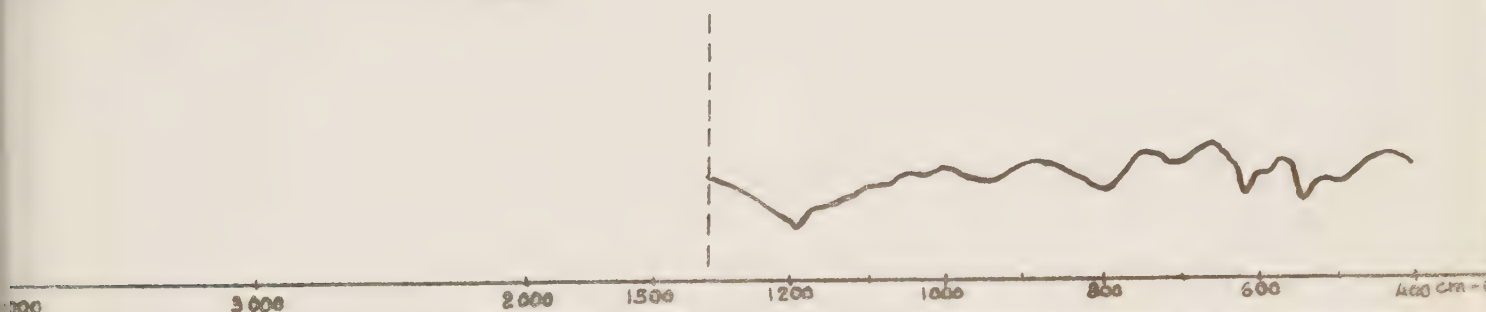
SO ₃ β (P. Vitse)		Graphite - SO ₃		SO ₃ γ (H. Gerding)	
I	ν cm ⁻¹	I	ν cm ⁻¹	I	ν cm ⁻¹
			3000		
m	2390	m	2500	m	1483
F (e)	1420	f	1380	m	1272
F	1390	m	1340	f	1230
f (e)	1280	F	1290	m	1075
(e)	1245	m	1250	f	841
(e)	1220	TF	1180	TF	698
TF	1180	TF	1070	m	665
(e)	1150	F	1010	m	652
(e)	1110	F	890	(e)	578
TF	1065	m	875	f	530
TF	1055	TF	852	f	410
f	1020	m	620		
(e)	960	TF	585		
F	940	m	457		
TF	790				
F	730				
(e)	700				
	660				
(e)	640				
m	620				
TF	595				
(e)	555				
(e)	535				
TF	515				

SPECTRES DE VIBRATION INFRAROUGE

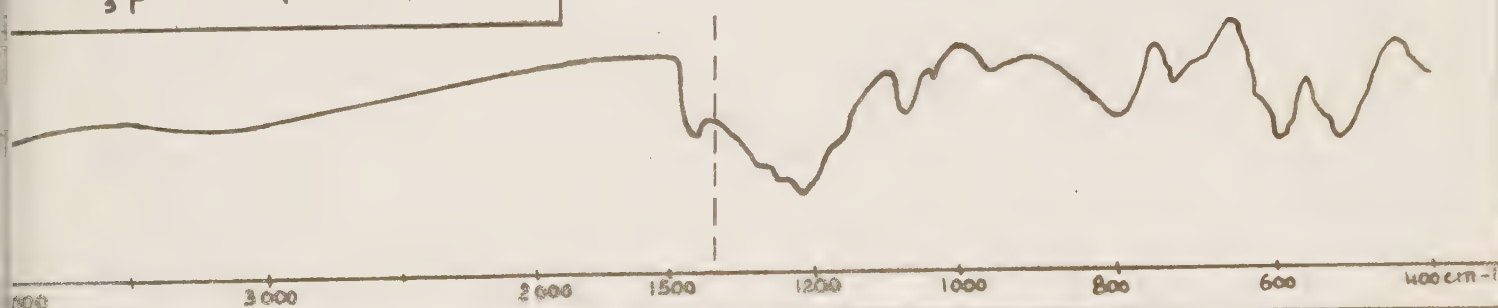
GRAPHITE. HNO_3 1^{re} et 2^e stade
 " $-\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$ "



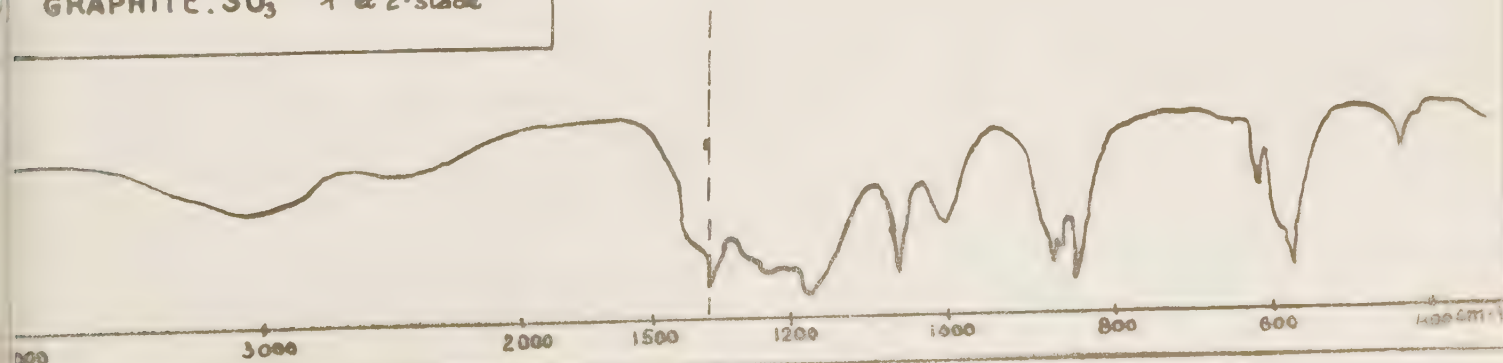
SO_3 liquide (P. Vitse)



$\text{SO}_3 \beta$ (P. Vitse)



GRAPHITE. SO_3 1^{re} et 2^e stade



3) Etude au microscope électronique à balayage

Les échantillons de graphite présentent des colorations variées au cours de la réaction d'insertion, les composés lamellaires se transforment par exfoliation en un produit très peu dense, gris mat ; l'étude directe de ces phénomènes a pu être réalisée, étant données les propriétés optiques du microscope électronique à balayage* CAMECA 07.

La surface des lamelles de pyrographite fraîchement clivées suivant la direction perpendiculaire à l'axe $\vec{C}$, ne présentent que peu de défauts provenant de :

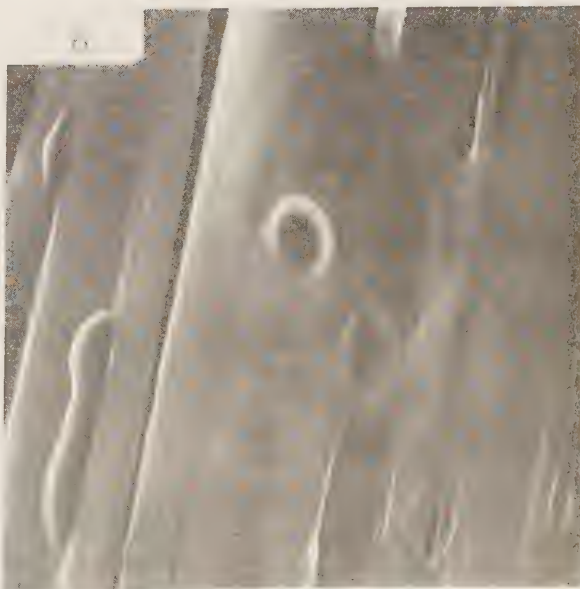
- croissance cristalline (en cônes) apparaissant comme des demi-sphères alignées selon des lignes qui se coupent sous des angles de 60° (photo 1, $\gamma = 1200$)
- clivage manuel à l'aide d'une lame de rasoir (photo 2, $\gamma = 1600$, $\alpha = 45^\circ$) :

"Pyrographite-SO₃"

Le composé lamellaire du 1er stade n'est que partiellement décomposé sous vide dynamique ($P \simeq 10^{-2}$ torr, $t = 30$ mn). Les faces prismatiques, d'aspect déjà très perturbé dans le pyrographite, apparaissent clivées en lamelles, d'épaisseur voisine de 50μ (photo 3, $\gamma = 90$), leur surface est boursouflée (photo 4, $\gamma = 900$) ; sous fort grossissement (photo 5, $\gamma = 95\ 000$) on remarque que les lamelles précédentes sont composées de paquets de feuilletts graphitiques de faible épaisseur $e \simeq 100\ \text{\AA}$ séparés par des "crevasses".

L'échauffement local, dû au faisceau électronique, provoque la désorption du réactif (photo 6, $\gamma = 1\ 800$) des bulles de gaz se forment sur de petites crevasses ($1 \sim 200\ \text{\AA}$, $L \sim 3\ 000\ \text{\AA}$) puis éclatent lorsqu'elles atteignent un diamètre limite de $\phi \sim 2\mu$ (photo 7, $\gamma = 4\ 800$) en laissant une trace sur la surface carbonée.

* Laboratoire de Chimie Minérale associé au CNRS n° 158, service de M. le Professeur Roques.

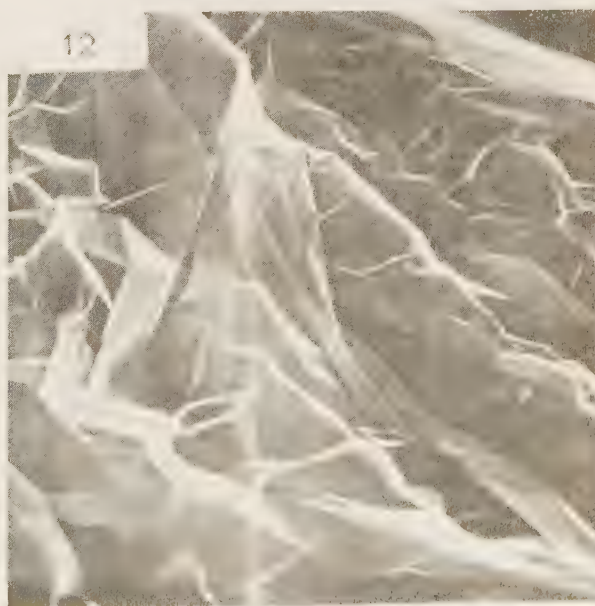
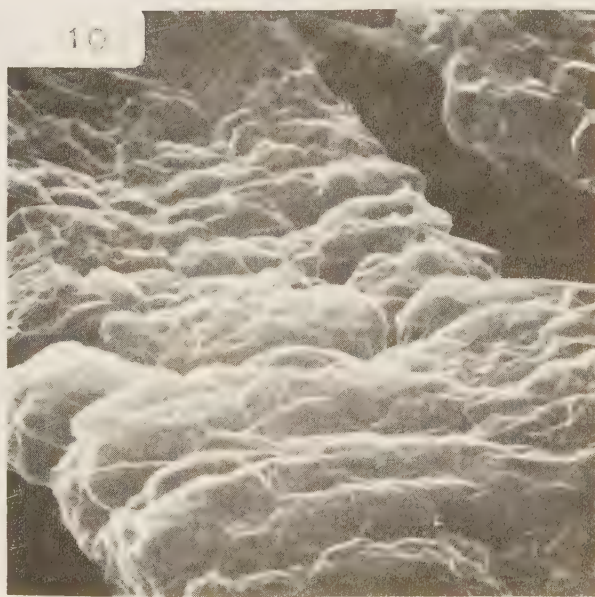
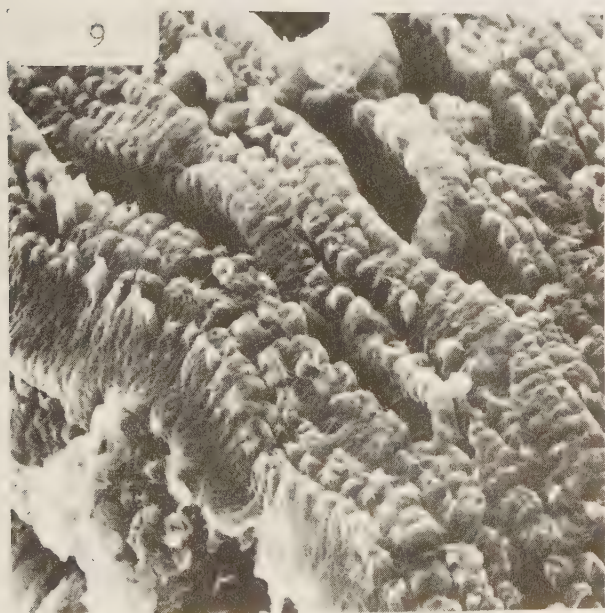
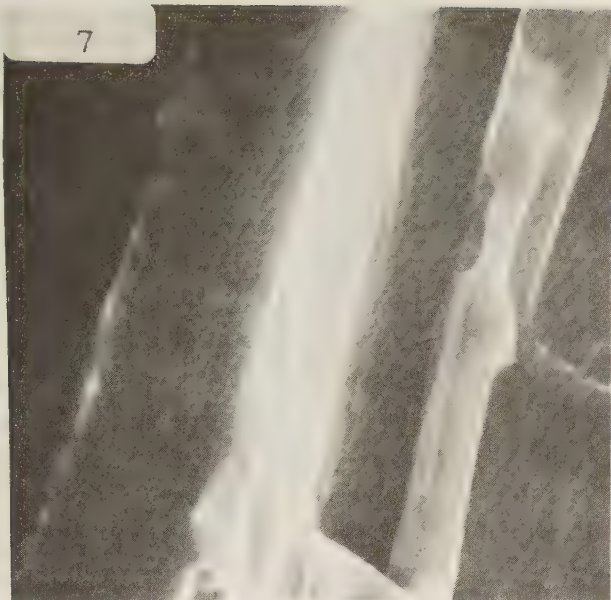


En fin d'expérience, le réactif est désorbé totalement, les surfaces prismatiques ont un aspect très perturbé (photo 8, $\gamma = 55$) analogue à celle d'un produit exfolié.

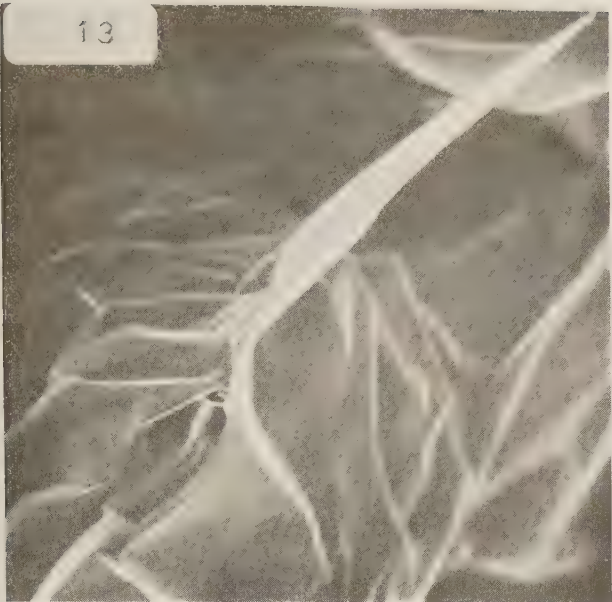
Les composés lamellaires exfoliés, préparés à partir de pyrographite, ont un aspect très caractéristique (photo 9, $\gamma = 40$), l'échantillon gris mat est très peu dense, le coefficient d'expansion selon C est supérieur à 50. Sous faible grandissement, les faces prismatiques ont l'aspect d'une "peau de crocodile". Quand le grandissement augmente, on distingue mieux l'aspect perturbé des paquets de feuillets graphitiques (photos 10 à 14)*. La surface initialement plane, devient fortement ondulée dans toutes les directions, il ne subsiste que des petits domaines plans de quelques μ^2 et de très faible épaisseur, formant les faces de polyèdres irréguliers. Il est surprenant que la surface (21) de tels échantillons soit homogène d'après l'allure des courbes isothermes d'adsorption de gaz rare.

L'exfoliation du composé "Pyrographite - Cl_2O_7 " du 1er stade est très violente, étant donnée l'instabilité du réactif inséré. Les lamelles de pyrographite sont pulvérisées en une poudre noir mat, très fine et floconneuse (photo 15, $\gamma = 40$). La surface des plans carbonés est beaucoup plus tourmentée (photo 16) que celle observée avec le composé "Graphite - SO_3 " (photo 12) sous un même grandissement. On distingue des cavernes de diamètre voisin du micron et des paquets de feuillets (épaisseur voisine de 100 Å)(ph17-18) fortement ondulés laissant apparaître des cavités. L'allure des isothermes d'adsorption (21) traduit l'hétérogénéité des surfaces et confirme l'épaisseur observée des empilements de feuillets graphitiques (chapitre B III-3). Les clichés de diffraction de Rayons X ou d'électrons, mettent en évidence la désorganisation et la déformation du réseau graphitique.

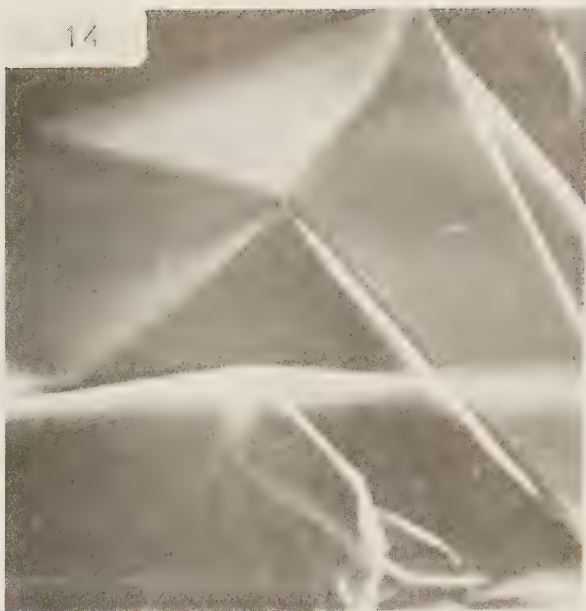
* Photo 10 : $\gamma = 190$
 11 : $\gamma = 370$
 12 : $\gamma = 1700$
 13 : $\gamma = 2000$
 14 : $\gamma = 9500$
 16 : $\gamma = 1700$
 17 : $\gamma = 9000$
 18 : $\gamma = 3000$



13



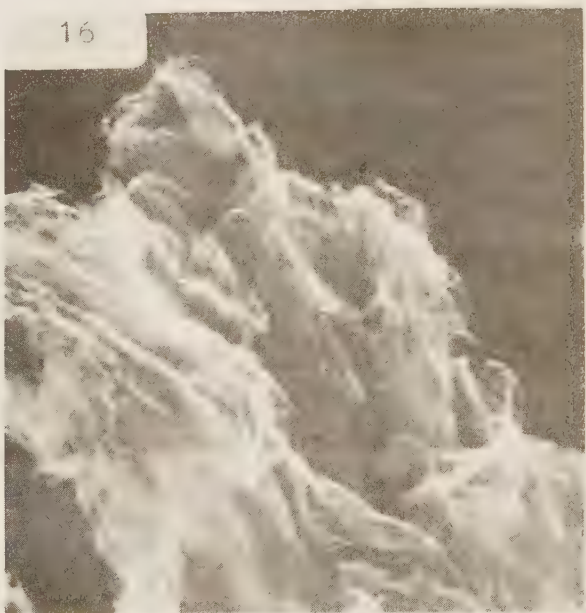
14



15



16



17



18



Les produits Graphite - Cl_2O_7 de stade supérieur ou égal à 2, présentent un aspect analogue à celui des composés exfoliés Graphite - SO_3 .

La texture et la structure du graphite sont très perturbées par l'exfoliation, en particulier pour les composés "Graphite - Cl_2O_7 ". Ce dernier produit présente une très grande surface spécifique ($230 \text{ m}^2/\text{g}$) et pourrait être utilisé comme support inerte pour l'adsorption de l'anhydride phosphorique afin de réaliser un déshydratant à grande surface spécifique.

IV - STRUCTURE

L'insertion de molécules d'oxyde ou d'acide dans le graphite provoque une variation de la distance interplanaire de $3,35 \text{ \AA}$ (graphite pur) à $8 \text{ \AA}$ environ pour les composés étudiés. Le réactif inséré est proche de l'état solide qu'il avait à l'état libre (chap. B V).

Une étude structurale a pu être amorcée sur quelques produits relativement stables devant présenter à priori une organisation bi ou tridimensionnelle. La plupart des autres composés n'ont probablement que l'organisation tridimensionnelle du réseau carboné.

La diffraction des Rayons X et des électrons permet d'obtenir des éléments structuraux, à l'aide des méthodes suivantes :

Les clichés de Debeye Scherrer (rayonnement Cu $K\alpha$) présentent un grand nombre de raies fines parmi lesquelles on distingue :

- les raies hko (100-110) du graphite
- les raies ool du composé (isolées sur pyrographite)
- les raies hkl propres à chaque produit
- les raies communes aux composés des divers stades, correspondant très probablement aux raies hko du composé
- les raies nouvelles apparaissant sur des clichés effectués en température variable au voisinage d'une transformation de phase.

Les diagrammes de diffraction (rayonnement Mo K α) des échantillons préparés à partir de pyrographite sont réalisés, par réflexion, sur un montage goniométrique de cristal tournant, équipé d'un compteur proportionnel. La texture orientée du pyrographite permet d'étudier séparément les familles de raies ool et hko suivant l'orientation de la lamelle (l'axe de rotation de celle-ci est parallèle ou perpendiculaire à l'axe $\vec{C}$ des cristallites).

- L'indexation des raies ool permet de calculer la période d'identité selon l'axe $\vec{C}$ à un multiple près et d'en déduire la distance interplanaire.
- Les réflexions hko du graphite particulièrement intenses sont accompagnées quelquefois des réflexions hko du composé lamellaire.

Ces données sont complétées par une étude sur monocristaux à l'aide du montage précédent équipé d'une chambre photographique.

Les composés doivent être préparés dans des tubes de Pyrex étirés, puis amincis par l'acide fluorhydrique. La réaction d'insertion doit être très lente afin d'éviter la fragmentation des monocristaux.

- Les clichés de Laue (λ Cu) présentent toujours les taches caractéristiques du réseau graphitique, réparties selon la symétrie hexagonale et les taches dues au composé lamellaire (schéma p.110).
- Les clichés de cristal tournant comportent des taches réparties sur des strates parallèles horizontales (chambre cylindrique) dont l'équidistance permet de calculer le paramètre c. La répartition des taches sur la strate équatoriale permet de proposer, à un multiple près, le paramètre a de la maille hexagonale plane.

1) Structure des composés graphite - N_2O_5 - H_2O

D'après Rudorff (6), la structure des composés "Graphite - HNO_3 " est analogue à celle des sulfates de graphite ; c'est à dire que les composés de formule C_8HNO_3 cristallisent dans une maille hexagonale de paramètre $a = 4,92 \text{ \AA} = 2 a_G$ et c multiple de $7,80 + (n-1)3,35 \text{ \AA}$.

Plus récemment, A. Ubbelohde et coll. (5) ont déduit de leur étude des diagrammes de cristal^{Tournant} que seul, le réseau graphitique des nitrates de graphite était organisé tridimensionnellement ; l'acide interlamellaire étant dans un état "semi-liquide" à température ambiante. Lorsque la température était suffisamment basse (inférieure au point de transformation λ) une organisation du réactif apparaît, mais elle est limitée.

Les clichés de Debeye Scherrer des ternaires "Graphite - N_2O_5 - H_2O " sont tous identiques pour un stade donné, bien qu'ils appartiennent à des produits de composition différente (tableaux p. 26 et 27). Les quantités de réactif inséré ne dépendent donc que de l'encombrement des molécules, le réactif interlamellaire est mal organisé à température ambiante et sa structure est intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide comme le montre le tableau p.99 . Les réflexions observées sont dues à la matrice graphitique ainsi que l'avaient observées A. Ubbelohde, Parry et coll (5) pour les composés graphite - HNO_3 .

Composés graphite - HNO_3 - 2e stade : Raies hko

d Å Cristal tournant	I obs.	d Å calculée	hko
		14,7	100
		8,5	110
		7,36	200
5,4	tf	5,56	120
		4,92	300
4,5	ttf	4,25	220
4,0	ttf	4,07	130
3,69	F	3,67	400
3,38	F	3,38	230
3,20	m	3,21	140
3,0	F	2,94	500
2,87	f	2,82	330
2,76	tf	2,77	240
2,64	tf	2,64	150
		2,45	600
2,40	ttf	2,415	340
		2,345	250
2,23	tf	2,24	160
2,13	F (2,12 G)	2,13	440

Les clichés de cristal tournant, effectués sur les composés "Graphite - HNO_3 " du 2e stade (produit stable à température ambiante) présentent à 25°C une série de taches hkl relatives à la matrice graphitique et un anneau de diffusion, correspondant à l'acide interlamellaire. Les clichés de Laue traduisent l'existence d'un axe de symétrie sénnaire. La maille hexagonale dérivée de celle du graphite, a pour paramètre :

$$\begin{cases} a = 2,46 \text{ \AA} \\ c = 2 I_c = 22,5 \text{ \AA} \end{cases} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

La disposition des feuillets carbonés selon l'axe $\vec{C}$ est donc la suivante :

$$\begin{array}{c} A \quad | \quad AB \quad | \quad BA \quad | \quad AB \quad | \quad B \quad \dots \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} A \ B \ C : \text{feuillets carbonés} \\ \quad \quad \quad \text{décalés} \\ \vdots \\ \quad \quad \quad : \text{réactif interlamellaire} \end{array} \right.$$

Cette séquence est en contradiction avec celle obtenue par A. Ubbelohde (5) sur des échantillons de pyrographite :

$$\begin{cases} a = 2,46 \text{ \AA} \\ c = 3 I_c = 33,45 \text{ \AA} \end{cases} \quad \text{soit } A \quad | \quad AB \quad | \quad BC \quad | \quad CA \quad | \quad A \quad \dots$$

A basse température ($T \simeq -105^\circ\text{C}$), de nouvelles taches hkl apparaissent sur les clichés, ils mettent en évidence le début d'organisation du réactif inséré. (Dans ces conditions, les vapeurs d'acide nitrique sont condensées et donnent les anneaux de diffraction qui figurent sur le tableau p.102). En maintenant l'échantillon à -25°C pendant une semaine, l'acide interlamellaire s'organise partiellement, mais les taches hkl restent difficilement identifiables (schéma p.109). L'intersection des anneaux hkl avec la strate équatoriale permet de déterminer la position des taches hko (tableau p.99). Les distances interréticulaires sont identiques à celles obtenues pour le composé Graphite - SO_3 (voir paragraphe suivant) ce qui

conduit au paramètre a de la maille hexagonale :

$$a \approx 17 \text{ \AA} \quad \text{à } -105^\circ\text{C}$$

On peut donc considérer que la structure du composé "Graphite - HNO_3 " est constituée de deux réseaux :

$$\text{- le réseau carboné de paramètres } \begin{cases} a = 2,46 \text{ \AA} \\ c = 2 I_c = 22,5 \text{ \AA} \end{cases}$$

- le réseau d'acide nitrique

- pseudoliquide à température ambiante

- organisé à basse température et de paramètres :

$$\begin{cases} a \approx 17 \text{ \AA} \\ c = I_c \text{ ou } 2 I_c \quad (\text{à } -105^\circ\text{C}) \end{cases}$$

Un ordre à "grande distance" semble exister entre les deux réseaux puisque $17 \text{ \AA} \approx 7.2,46 \text{ \AA}$, soit $a_{\text{composé}} \approx 7 a_{\text{graphite}}$.

Cliché de Debeye ScherrerAcide nitrique pur ($T = -105^{\circ}\text{C}$)

I

F	3,90
tth	3,73
F	3,45
tth	3,18
tth	2,91
F	2,67
tth	2,46
F	2,246
F	2,067
f	1,95
F	1,917
f	1,858
f	1,722
m	1,524
f	1,471
f	1,443
f	1,366
f	1,299
f	1,26
f	1,224
f	1,170
f	1,039
f	0,987

2) Composés "Graphite - SO₃"

Les clichés de Debeye Scherrer des composés "Graphite - SO₃" de stade n = 1, 2, 3, 4 (tableaux p. 39 et 40) présentent un grand nombre de raies fines. Les raies intenses 100 et 110 du graphite indiquent que les feuillets graphitiques ne sont pas modifiés par l'insertion. Les raies communes aux divers stades doivent être indexées comme des hk0 soit :

$$d \overset{0}{\text{\AA}} = 7 \quad 5,2 \quad 4,5 \quad 4,0 \quad 3,63 \quad 3,40 \quad 3,00 \quad 1,97 \quad 1,76 \quad 1,21 \quad 1,05$$

D'autre part, les spectres d'absorption infrarouge mettent en évidence l'organisation des composés du 1er et du 2e stade à température ambiante.

Les clichés de cristal tournant effectués sur pyrographite, puis sur monocristal de Norvège, confirment cette hypothèse (schémas p. 108 et 109).

a) Composés du 1er stade Graphite - SO₃

Le paramètre c, déduit de la période interstratale a pour valeur : $c = 2 \overset{0}{I}_c = 15,92 \text{ \AA}$, pour le réseau carboné et pour celui de l'oxyde inséré.

Le doublement de la période d'identité, déterminé à partir des raies 001 obtenues sur échantillon de pyrographite au diffractomètre à compteur, conduit à adopter une disposition décalée des feuillets carbonés successifs et des couches de trioxyde de soufre inséré (schéma p. 108), soit la séquence :

$$A \propto B \propto A \propto \dots \quad (\alpha, \beta \text{ couches de SO}_3 \text{ décalées} \\ A \text{ et B feuillets carbonés})$$

Les premiers clichés de cristal tournant, effectués à température ambiante, ne présentaient qu'un nombre limité de taches hkl nettes. En effectuant une série de cycles thermiques (recristallisation) nous avons observé une meilleure séparation des taches hkl d'une plus grande intensité.

Dans des conditions analogues, les clichés de Laue mettent en évidence la symétrie hexagonale du réseau graphitique ainsi que celle du réseau de trioxyde de soufre inséré (schéma p. 110).

L'indexation des taches hk0 du réactif déterminé par la méthode du cristal tournant n'est possible que dans une maille hexagonale de paramètre

$$a \approx 17 \text{ \AA}$$

ce qui conduit à l'indexation proposée dans le tableau p. 105. Ce qui est en bon accord avec les raies hk0 "isolées" dans les clichés de Debeye Scherrer.

Etant donnée la qualité médiocre des clichés de cristal tournant, une étude plus approfondie n'est pas réalisable pour l'instant, l'organisation du réactif inséré étant mal définie, bien que dérivée de la structure de $\text{SO}_3 \beta$.

La structure du composé "Graphite - SO_3 " du 1er stade est constituée, à température ambiante, de deux réseaux :

$$\begin{aligned} \text{- réseau carboné} \quad & \left\{ \begin{array}{l} a = 2,46 \text{ \AA} \\ c = 2 I_c = 15,92 \text{ \AA} \end{array} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{- réseau de trioxyde de soufre} \quad & \left\{ \begin{array}{l} a \approx 17 \text{ \AA} \\ c = 2 I_c = 15,92 \text{ \AA} \end{array} \right. \end{aligned}$$

Une relation à grande distance $a_{\text{composé}} \approx 7 a_{\text{graphite}}$ semble exister comme dans le nitrate de graphite du 2e stade.

Composés Graphite-SO₃ - 1er stade : Raies lko

d Å Debye Scherrer	dÅ Cristal tournant	I	dÅ calculée	lko
			14,7	100
	9	f	8,5	110
7	7	f	7,36	200
5,2	5,4	tf	5,56	120
			4,92	300
4,5	4,5	tff	4,25	220
4,0	4,0	tff	4,07	130
3,63	3,69	F	3,67	400
3,40	3,38	F	3,38	230
	3,20	m	3,21	140
3,0	3,0	F	2,94	500
	2,87	f	2,82	330
	2,76	tf	2,77	240
	2,64	tf	2,64	150
			2,45	600
	2,40	tff	2,415	340
			2,345	250
	2,23	tf	2,24	160
2,12	2,13	F (212 G)	2,13	440

b) Composé du 2e stade Graphite - SO_3

Les clichés de cristal tournant du composé du 2e stade (schéma p.109) comportent des taches hkl attribuées au réactif, analogues à celles observées précédemment, mais moins nombreuses et moins distinctes ; la masse de réactif inséré est plus faible. Le trioxyde de soufre interlamellaire semble plus mal organisé que dans le composé du 1er stade.

Le paramètre c déduit de la distance interstratale a pour valeur $c = 2 I_c = 22,5 \text{ \AA}$, ce qui confirme l'existence de couches décalées de trioxyde de soufre, tandis que le réseau carboné a la même organisation que dans le composé du 2e stade graphite - HNO_3 , soit la séquence :

$$A \propto AB \beta BA \propto \dots$$

A température ambiante, la structure du composé du 2e stade est constituée de deux réseaux :

$$\text{- réseau carboné} \quad \begin{cases} a = 2,46 \text{ \AA} \\ c = 2 I_c = 22,5 \text{ \AA} \end{cases}$$

$$\text{- réseau de trioxyde de soufre} \quad \begin{cases} a = 17 \text{ \AA} \simeq 7.2,46 \text{ \AA} \\ c = 2 I_c = 22,5 \text{ \AA} \end{cases}$$

c) Composés graphite - SO_3 de stades supérieurs

Etant donnée l'existence des "raies $hk0$ " des clichés de Debeye Scherrer, les composés de stades supérieurs présentent une organisation tridimensionnelle. Par analogie avec la structure du composé du 2e stade, (les interactions entre couches de SO_3 diminuent quand le stade augmente), nous proposons la structure suivante :

$$\text{Réseau carboné} \quad \begin{cases} a = 2,46 \text{ \AA} \\ c = 2 I_{c_n} = 7,90 \text{ \AA} + (n-1) 3,35 \text{ \AA} \end{cases}$$

$$\text{Réseau de SO}_3 \quad \begin{cases} a = 17 \text{ \AA} \\ c = 2 I_{c_n} \end{cases}$$

La vérification de ces hypothèses est impossible par désorption du composé limite, étant donnée la dilatation anormale du composé "pyrographite - SO_3 " signalée précédemment (p. 35).

Diffraction des électrons

La diffraction des électrons sur les composés graphite - SO_3 de divers stades ($n = 1, 2, 3, 4$) provoque la désorption du réactif (cf. chapitre C III 2). Les figures de diffraction observées correspondent à des mailles hexagonales planes de paramètre

$$a \simeq 8,5 \text{ \AA} \# 17/2$$

$$a \simeq 5,6 \text{ \AA} \# 17/3$$

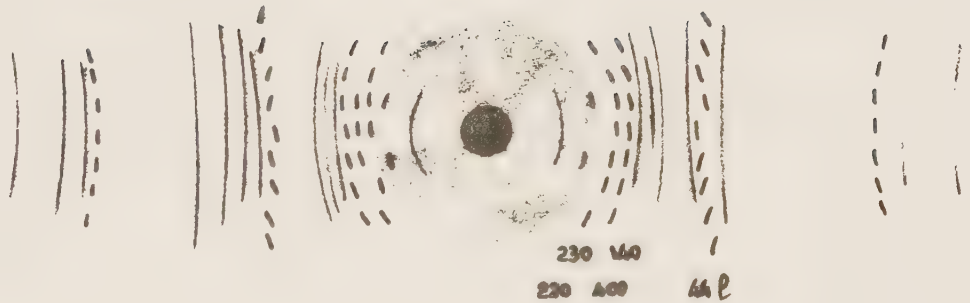
Après quelques instants d'observation ces figures de diffraction disparaissent pour laisser place à un réseau graphitique déformé. Seule une étude à basse température (réalisable prochainement) permettra de vérifier et de compléter les résultats actuels.

CLICHES DE CRISTAL TOURNANT

GRAPHITE NATUREL



GRAPHITE.SO₃ 1^{er} stade



STRUCTURE SELON L'AXE $\vec{c}$

GRAPHITE NATUREL

GRAPHITE.SO₃ 1^{er} stade

_____ c

c _____

_____ c

SO₃ - - - - -

_____ c

c _____

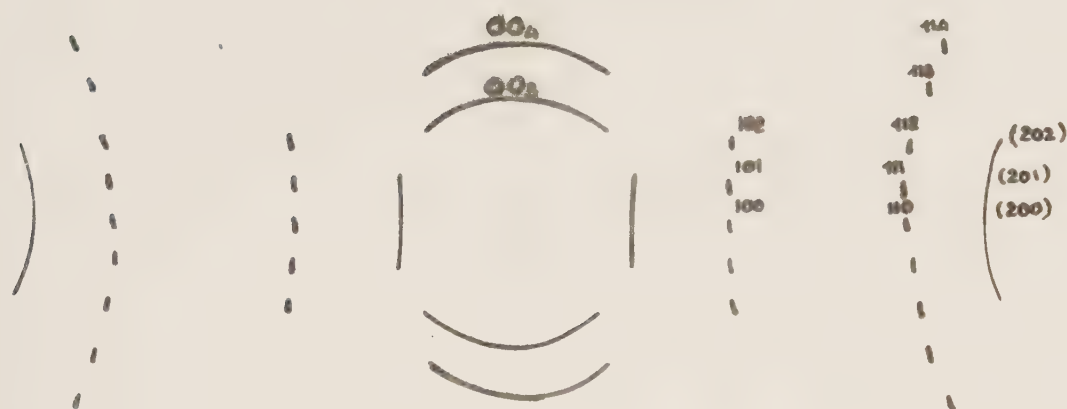
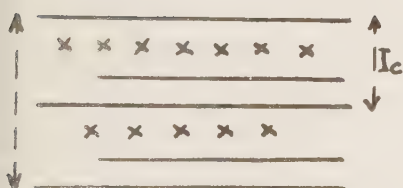
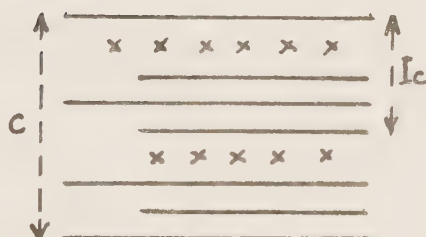
_____ c

SO₃ - - - - -

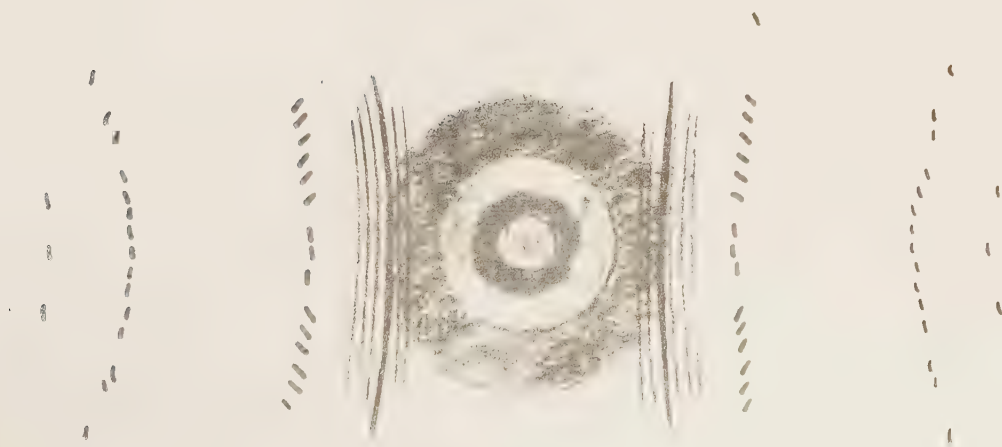
_____ c

c _____

CLICHE DE CRISTAL TOURNANT GRAPHITE - SO_3 2° STADE

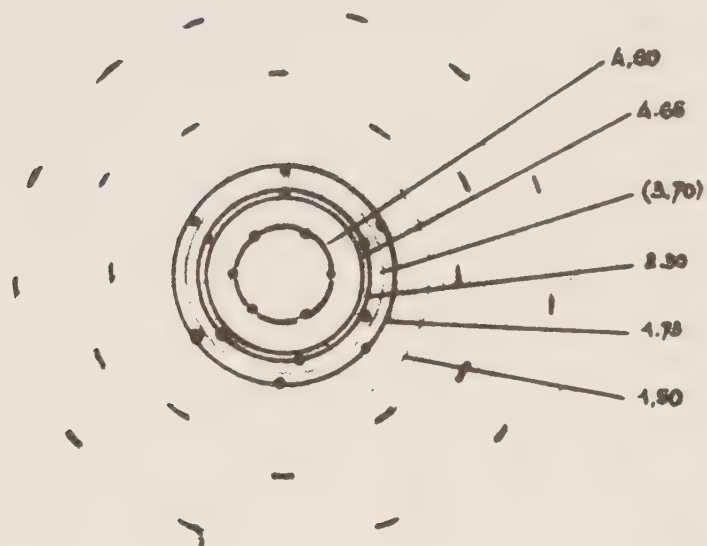
2^{ème} stade3^{ème} stade4^{ème} stade

CLICHE DE CRISTAL TOURNANT GRAPHITE- HNO_3 2° STADE



GRAPHITE . CrO_3 ($\text{C}_{13}\text{CrO}_3$)

Cliché de diffraction électronique



GRAPHITE . SO_3 1^{er} stade

Cliché de LAUE



Clichés de Debeye Scherrer du trioxyde de soufre

SO ₃ γ		SO ₃ β		SO ₃ α	
I	d Å	I	d Å	I	d Å
F	5,79	F	6,20	m	6,18
FF	4,26	F	4,43	m	5,41
m	3,31	f	3,37	m	5,18
F	2,90	F	2,96	f	4,74
f	2,42	m	2,46	F	4,34
m	2,36	m	2,39	m	3,72
tf	2,16	f	2,18	m	3,51
f	2,09	f	2,13	tf	3,42
f	2,037	f	2,06	m	3,06
f	1,980	f	2,01	f	2,90
tff	1,905	tf	1,95	tff	2,76
tf	1,861	f	1,91	tff	2,69
tf	1,824	f	1,86	f	2,64
tf	1,743	f	1,79	tf	2,585
tff	1,671	f	1,71	tff	2,461
tf	1,620	f	1,65	f	2,412
tff	1,597	tff	1,62	tff	2,321
f	1,502	tff	1,57	f	2,225
f	1,451	m	1,53	tff	2,171
tff	1,420	tf	1,505	tf	2,027
tff	1,393	m	1,475	tf	1,949
tff	1,359	tf	1,450	tf	1,877
tff	1,332	f	1,420	tff	1,774
f	1,299	tf	1,386	tff	1,640
f	1,257	f	1,347	tff	1,600
f	1,239	f	1,328	tff	1,536
f	1,203	f	1,305	tff	1,494
f	1,175	tf	1,271	tf	1,459
m	1,146	tf	1,265	tf	1,439
tf	1,114	tf	1,214	tf	1,315
f	1,105	tf	1,195	tf	1,288
tf	1,085	tf	1,168	tff	1,234
tf	1,071	tf	1,135	tff	1,166
tf	1,058	tf	1,119	tff	1,133
tf	1,050	tf	1,096	tff	1,078
tf	1,032	tf	1,068	tff	1,041

3) Composés "Graphite - CrO_3 "

Le trioxyde de chrome en solution s'insère difficilement dans les monocristaux de graphite, le composé du 3^e stade reste insaturé malgré plusieurs réactions successives. La méthode du cristal tournant s'étant révélée inapplicable, nous avons poursuivi l'étude par diffraction électronique sur de la poudre de graphite naturel de granulométrie fine.

Les clichés obtenus sur le microscope électronique JEOL JEM 100 U, sont de deux types :

- les uns présentent des taches de diffraction réparties selon une symétrie hexagonale
- les autres présentent des anneaux dont certains sont ponctués régulièrement (multiple de 6 taches) (fig. p. 110).

La maille hexagonale plane a pour paramètre $a \simeq 5,3 \text{ \AA}$. Les distances interéticulaires mesurées sur les clichés de diffraction, en anneaux ponctués, correspondent aux valeurs calculées à partir du paramètre $a \simeq 5,3 \text{ \AA}$.

d $\text{\AA}$ calculées	4,60	2,65	2,30	1,73	1,53	1,32	
d $\text{\AA}$ mesurées	4,6	2,75	2,2	1,7	1,5		3,7
hk0	100	110	200	120	300	220	004

Ces résultats permettent de proposer comme structure plane pour le trioxyde de chrome interlamellaire une maille hexagonale plane de paramètre $a \simeq 5,30 \text{ \AA}$ de même orientation que celle du réseau graphitique. La composition limite correspondante est évaluée par le rapport des surfaces des mailles hexagonales de l'oxyde inséré et du réseau graphitique soit : $\text{C}_{4,65n} \text{CrO}_3$.

- CONCLUSION -

Préparation et caractérisation d'espèces nouvelles

Lorsque nous en avons abordé l'étude, les travaux sur l'insertion des oxydes dans le graphite se limitaient à un petit nombre d'essais qualitatifs et à des études intéressantes mais partiellement inexactes, sur les oxydes de chrome VI et d'azote V.

De nombreux essais d'insertion positifs et négatifs ont permis de préciser les conditions de réaction des oxydes : seuls s'insèrent dans le graphite les oxydes fortement acides, capables de fonctionner comme accepteurs d'électrons vis-à-vis des feuillets graphitiques.

Une étude détaillée a été effectuée sur les phases pures suivantes : Graphite - SO_3 , Graphite - N_2O_5 et Graphite - Cl_2O_7 . Les composés d'insertion du graphite avec SeO_3 , CrO_3 , MoO_3 , Re_2O_7 sont souillés des sous-oxydes correspondants, les oxydes supérieurs, par suite de leur instabilité thermique, étant facilement réduits au degré d'oxydation inférieur.

Bien que l'insertion des acides minéraux oxygénés fut beaucoup mieux connue que celle des oxydes, quelques synthèses directes nouvelles ont été réalisées : Graphite - HClO_4 pur, Graphite - H_5IO_6 et des précisions apportées sur des systèmes incomplètement étudiés : Graphite - HNO_3 , Graphite - HSO_3Cl .

Par ailleurs, l'étude des ternaires "Graphite - SO_3 - H_2O " et "Graphite - N_2O_5 - H_2O " a permis de préciser les relations entre l'insertion des oxydes et celle des acides.

Etude structurale

Selon les auteurs, les acides minéraux interlamellaires étaient soit organisés tridimensionnellement, soit dans un état quasi-liquide. L'étude des composés ternaires "Graphite - anhydride - eau"

nous a permis de constater que si le réseau carboné restait toujours organisé tridimensionnellement, l'organisation des couches de réactif interlamellaire était imparfaite, intermédiaire entre les états liquide et solide. En raison de la faible stabilité thermique des composés lamellaires, la microdiffraction électronique n'a pu être appliquée pour l'instant avec quelque succès qu'au composé "Graphite - CrO_3 ".

Propriétés physiques

L'insertion d'acides ou d'oxydes dans le graphite accroît la conductibilité électrique parallèlement aux feuillets carbonés, elle devient comparable à celle des métaux les plus conducteurs comme le plomb ou l'argent. D'après les mesures d'effet Hall, le transfert électronique qui s'effectue des feuillets graphitiques vers le réactif inséré est sensiblement le même pour l'acide ou l'oxyde correspondant mais il varie légèrement d'un acide à l'autre.

L'organisation imparfaite du réactif interlamellaire est mise en évidence par absorption infrarouge : mouvement de rotation des ions NO_3^- , seul le trioxyde de soufre présente un spectre d'absorption de solide.

L'analyse des spectres de RMN des composés "Graphite - acide" confirme l'état quasi-liquide des acides en insertion et la variation de transfert électronique suivant l'acide étudié.

Si notre travail apporte des données nouvelles sur les combinaisons du graphite avec les oxydes et acides minéraux, il fait aussi apparaître la complexité d'un domaine de recherches où il reste beaucoup à faire : préparation d'espèces nouvelles, étude spectroscopique, mesures de propriétés électroniques, étude de l'activité chimique et catalytique des espèces synthétisées.

ANNEXE I - METHODES D'ETUDE

1) Tube à deux boules

Une masse donnée de graphite est introduite dans une ampoule, dans l'autre est distillée une quantité correspondante de réactif. Le tube est scellé sous pression réduite puis placé dans un four à deux enroulements, définissant :

T°_G température du graphite ou du composé

T°_R température du réactif

P_R pression de vapeur saturante

En fin de réaction, le tube est scellé en son milieu et les quantités de réactif fixées sur le graphite sont déterminées par gravimétrie et analyse chimique.

Dans le cas d'oxydes liquides, l'utilisation d'un capillaire gradué permet de déterminer directement la masse de réactif inséré à partir des variations de niveau du liquide. (fig. p. 4).

2) Thermobalance Mac Bain

Une nacelle en verre soufflée contenant du graphite est suspendue à un ressort de silice. Les variations d'élongation ou de prise de masse sont mesurées au cathétomètre et enregistrées à l'aide d'un suiveur de spot SEFRAM. L'échantillon est placé soit dans un four, soit dans un cryostat constitué de "frigatrons" (éléments à Effet Peltier) permettant de travailler jusqu'à -35°C . Dans certains cas, l'échantillon de graphite peut être immergé dans le réactif liquide, ce qui a pour effet d'accélérer la cinétique de la réaction. (fig. p. 7).

3) Dilatométrie sur pyrographite

La réaction d'insertion provoque une dilatation très importante des échantillons de pyrographite selon l'axe $\vec{C}$. Le cylindre de pyrographite traversé par une fine tige de verre, doit être soumis à une pression mécanique de 2 à 3 kg/cm² pour éviter un déplacement des feuillets lors du clivage provoqué par la réaction. Suivant la volatilité des réactifs, les tubes porte-échantillons sont de deux types (fig. p. 6). Les variations d'épaisseur sont mesurées au cathétomètre (Vernier au 1/20 mm) ou enregistrées directement à l'aide de capteurs linéaires de déplacements.

ANNEXE II

Réactif	T _R °C	Temps	RX	Observations
N ₂ O ₅	0	24 h	Composé lamellaire noir étudié III ₃	
NO ₂ -N ₂ O ₄	-20	7 j	graphite	Δm/1 g graphite = 0
	0	7 j	"	
	+20	7 j	"	
	+50	7 j	"	
P ₂ O ₅	220	88 h	graphite	Δm/1 g graphite = 33 mg couleur brun rouge 33 mg " bleu foncé 4 mg peu coloré 30 mg multicolore 30 mg multicolore
	220	88 h	"	
	250	48 h	"	
	250	30 h	"	
	260	18 h	"	
As ₂ O ₃	250	24 h	G + As ₂ O ₃	Δ m = 0 " " " "
	318	24 h	"	
	324	48 h	"	
	420	24 h	"	
	460	48 h	"	
As ₂ O ₅	190	50 h	G + As ₂ O ₅	
			+ As ₂ O ₃	
	290	90 h	"	
	390	24 h	"	
	500	10 mn	G + As ₂ O ₅ + As ₂ O ₃ + As	
Sb ₂ O ₃	575	117 h	G + Sb ₂ O ₃	
	750	125 h	G + Sb ₂ O ₃ + Sb	
	850	50 h	G + Sb ₂ O ₃ + Sb	
Sb ₂ O ₄	330	10 h	G + Sb ₂ O ₄	(Craft (2))
	380	10 h	"	
	460	14 h	"	
	550	14 h	G + Sb ₂ O ₄ + Sb ₂ O ₃	
	520	17 h	C/Sb ₂ O ₄ # 500	
Sb ₂ O ₅	120	24 h	G + Sb ₂ O ₅	
	220	24 h	G + Sb ₂ O ₅ + εSb ₂ O ₄	
	400	24 h	G + Sb ₂ O ₅ + Sb ₂ O ₄	
	580	5 h	G + εSb ₂ O ₅ + Sb ₂ O ₄	
BiO ₂	73	7 j	G + BiO ₂ + Bi ₂ O ₃	Δ m = 0 " " "
			+ Bi	
	114	24 h	"	
	190	7 j	"	
	330	48 h	"	

Réactif	T _R °C	Temps	Observations (RX)
SO ₂	-20	15 h	C ₄₇ SO ₃
	0	15 h	C ₇₃ SO ₃ (SO ₂ préparé par
	+20	15 h	C ₁₀₉ SO ₃ H ₂ SO ₄ + Cu
	+20, 0, -20	15 h	C/SO ₂ > 300 H ₂ SO ₄ + Na ₂ S ₂ O ₃
SeO ₂	210	56 h	$\frac{\Delta m}{m} = 0$ G + SeO ₂ + Se
	260	73 h	" "
TeO ₂	160	48 h	G + TeO ₂ + Te
	350	73 h	"
	730	48 h	"
TeO ₃	114	73 h	G + TeO ₃ + TeO ₂
	160	53 h	"
	350	48 h	G + TeO ₃ + TeO ₂ + Te
HgO	225	30 h	$\Delta m = 0$
	310	+15 h	HgO noircit
	380	+100 h	P > 1 atm
OsO ₄	50	16 j	$\frac{\Delta m}{m} = 0$

ANNEXE III

1) Préparation de l'acide nitrique 100 %

Nous avons mis en oeuvre la méthode mise au point par Potier⁽³⁰⁾ qui consiste essentiellement en une distillation à la pression atmosphérique d'acide nitrique concentré commercial sous balayage d'air sec. L'acide nitrique contenu dans le ballon inférieur est porté à ébullition, le reflux s'amorce dans la colonne Vigreux puis sur le doigt réfrigérant un taux optimal de distillation 3/1 est assuré grâce à un rodage 10/19 portant un trou à la limite supérieure de la partie rodée dont la position est trouvée par approximation successive, le courant d'air sec assuré par la trompe à eau permet d'éliminer la fraction volatile, NO_2 essentiellement, ainsi qu'un faible pourcentage d'acide.

Les opérations sont effectuées à l'abri de la lumière artificielle, l'acide pur 100 % est recueilli dans un ballon à col rodé (après élimination de la fraction de tête). Il est conservé dans un congélateur à -20°C , ce qui permet d'avoir un stock d'acide nitrique incolore. Par dosage à la potasse en présence de rouge de méthyle, le titre de cet acide a été vérifié et correspond à 100 % aux erreurs d'expériences près (1 %).

Nous tenons encore une fois à remercier M. et Mme Potier et leurs collaborateurs pour leurs précieux conseils concernant la préparation des divers oxydes et acides étudiés dans leur laboratoire.

2) Préparation de l'hémipentoxyde et du dioxyde d'azote

Au cours de nos premiers travaux, nous avons préparé l'anhydride nitrique par déshydratation d'acide nitrique fumant par l'anhydride phosphorique (méthode de Hackspill et Besson³¹). L'appareil étant sous pression réduite, on introduit l'acide nitrique qui réagit avec l'anhydride phosphorique refroidi à 0°C , l'hémipentoxyde d'azote desséché sur P_4O_{10} est condensé dans un piège à air liquide puis sublimé vers le tube à deux boules.

Au cours de nos expériences sur pyrographite, nous avons constaté que l'oxyde ainsi préparé contenait des traces d'acide nitrique ce qui conduisait à des dilatations trop importantes.

Nous⁽³⁰⁾ avons donc mis en oeuvre la méthode mise au point par Potier et coll. en lui apportant quelques modifications.

La déshydratation de l'acide nitrique refroidi à -20°C est effectuée à la pression atmosphérique, l'anhydride phosphorique étant maintenu à 0°C .

Le mélange ($\text{HNO}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10}$) est transféré dans le second appareil, le ballon est réchauffé jusqu'à 40°C - 50°C , l'hémipentoxyde est sublimé dans un courant d'oxygène ozonisé (ozoniseur OZONAIR labo 60) puis condensé dans la carboglace. Afin d'obtenir un produit rigoureusement anhydre, on ajoute au produit brut de l'anhydride phosphorique en large excès et on le sublime une nouvelle fois dans les mêmes conditions. L'anhydride obtenu est rigoureusement blanc et peut être alors sublimé sous pression réduite dans l'appareil désiré.

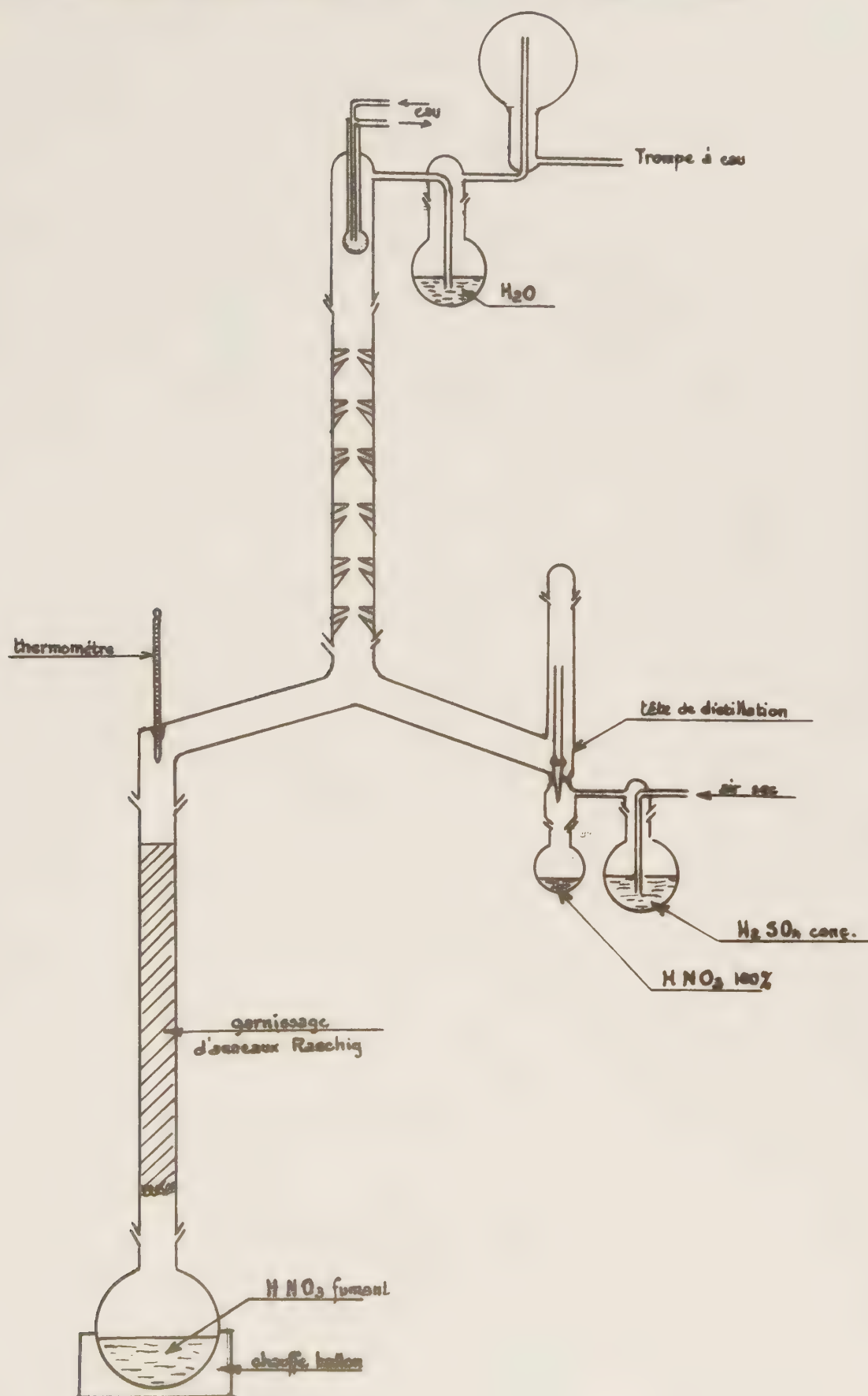
Le four garni de billes de verre porté à 250°C , a pour but de décomposer l'ozone et l'hémipentoxyde qui sont évacués sous une hotte.

Préparation du dioxyde d'azote

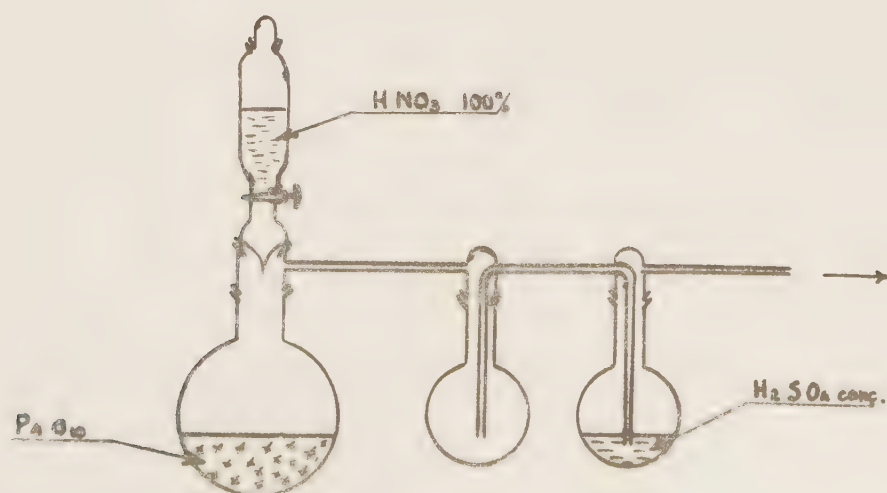
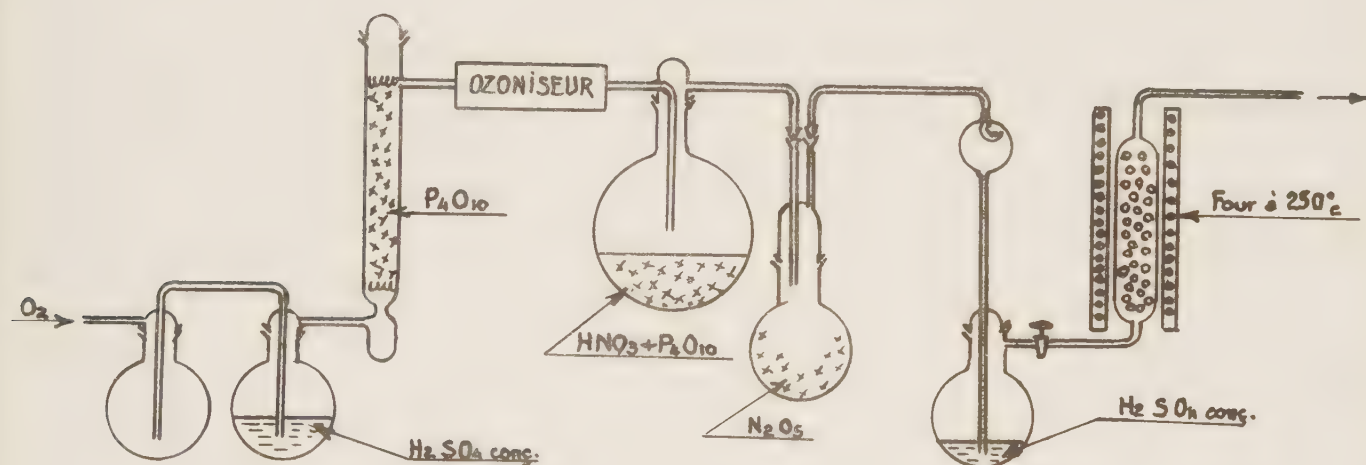
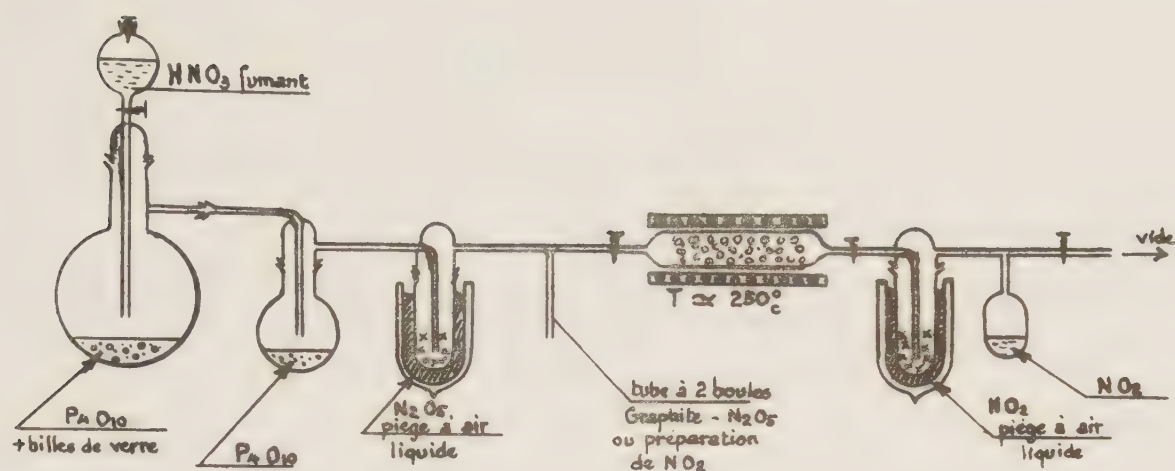
La préparation du dioxyde d'azote s'effectue dans les mêmes conditions que pour N_2O_5 selon la méthode de Hackspill et Besson (11). L'anhydride nitrique est alors décomposé thermiquement dans un four électrique garni de billes de verre à une température voisine de 250°C . Pour une température inférieure N_2O_5 ne serait pas totalement décomposé en dioxyde, pour une température supérieure, on observerait la formation du sesquioxyde d'azote.

Le dioxyde ainsi obtenu est condensé dans un piège à air liquide puis redistillé sous pression réduite dans des ampoules.

PREPARATION DE HNO_3 100%



PREPARATION DES OXYDES D'AZOTE



ANNEXE IV

1) Préparation du dioxyde de soufre

SO_2 est préparé par action de H_2SO_4 concentré sur de la tournure de cuivre (32), le gaz est desséché sur une colonne de chlorure de calcium. Les premiers résultats obtenus (annexe II) montrent l'insertion, en très faible quantité, de trioxyde de soufre.

En effet, le déplacement d'un acide faible par un acide fort (33) soit :

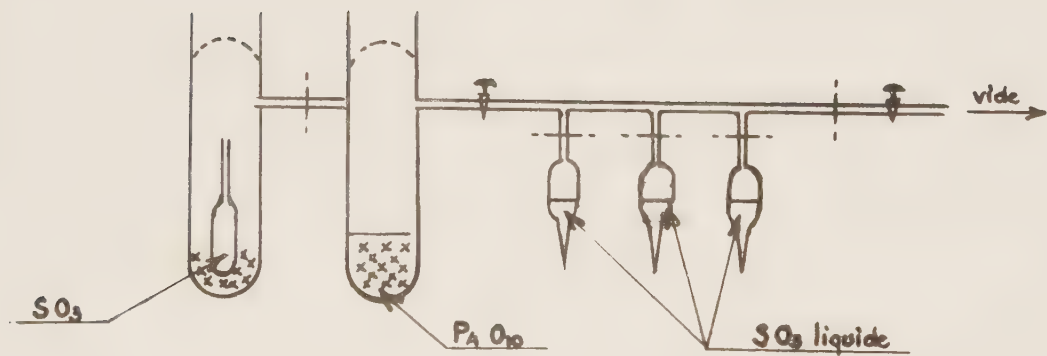
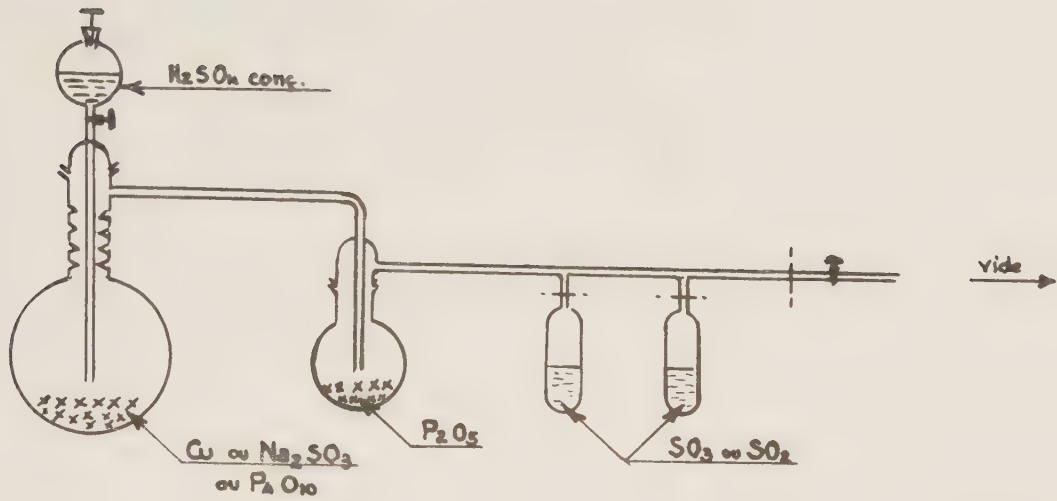


permet d'obtenir du dioxyde de soufre (desséché sur P_4O_{10}) sans action sur le graphite. L'oxyde est condensé, scellé en ampoule sous pression réduite (schéma p. 125).

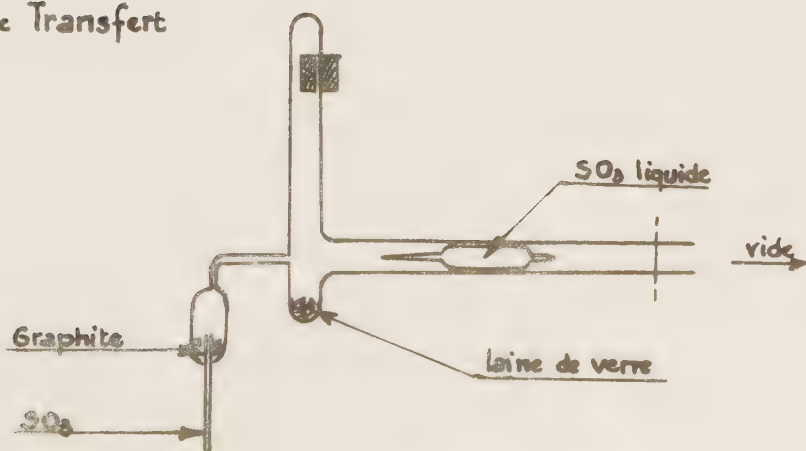
2) Préparation du trioxyde de soufre

L'anhydride sulfurique est préparé par deshydratation d'acide sulfurique concentré par de l'anhydride phosphorique, sous courant d'air sec. Le liquide est recueilli dans des ampoules scellées sous pression réduite. Il est redistillé sur anhydride phosphorique, ce qui permet de conserver des ampoules scellées de trioxyde de soufre liquide pendant plusieurs mois et même plusieurs années. Ces ampoules sont munies d'une pointe fragile qui permet de transférer le réactif pur dans un appareil préalablement dégazé sous vide (schémas p. 125).

PREPARATION DES OXYDES DE SOUFRE



Appareil de Transfert



Variétés allotropiques du trioxyde de soufre

Selon Smiths et Schoenmaker (38), l'anhydride sulfurique existe à l'état solide sous trois formes :

- une variété γ analogue à la glace que l'on obtient par solidification du liquide. La maille cristalline élémentaire (Pbn) orthorhombique contient quatre molécules de trimère S_3O_9 et a pour paramètre : $a_0 = 12,3 \text{ \AA}$; $b_0 = 10,7 \text{ \AA}$; $c_0 = 5,3 \text{ \AA}$ (à -10°C)
- une variété β d'aspect fibreux analogue à l'amiante résultant de la transformation lente de la variété γ en présence de traces d'eau. La maille élémentaire monoclinique (P2₁/C) contenant quatre molécules SO_3 , a pour paramètres :
 $a_0 = 6,20 \text{ \AA}$; $b_0 = 4,06 \text{ \AA}$; $c_0 = 9,31 \text{ \AA}$; $\beta = 109^\circ 50'$
- une variété γ d'aspect analogue à la précédente obtenue par distillation sous vide de la variété γ dont on recueille les vapeurs dans un piège à air liquide.

Estimation de la distance interplanaire de la composition d'un composé lamellaire (ex : graphite - SO_3 (γ))

- L'encombrement minimum des molécules S_3O_9 est donné par le paramètre $c = 5,3 \text{ \AA}$. On en déduit la distance interplanaire

$$di \approx 5,3 \text{ \AA} + 3,35 \text{ \AA} = 8,65 \text{ \AA} \quad (di_{\text{exp.}} = 7,96 \text{ \AA})$$

- la surface d'un hexagone carboné ($d_{C-C} = 1,415 \text{ \AA}$) est de $5,2 \text{ \AA}^2$, soit $2,6 \text{ \AA}^2$ par atome de carbone.

Pour 12 molécules SO_3 la surface correspondante est égale à $12,3 \text{ \AA} \times 10,7 \text{ \AA}$. Le rapport des surfaces permet d'estimer la composition du produit d'insertion, soit :

$$\frac{C}{SO_3} = \frac{12,3 \times 10,7}{12} \times \frac{1}{2,6} \approx 4,25 \longrightarrow C_{4,25}SO_3$$

Si l'on corrige le calcul en tenant compte de la distance interplanaire expérimentale, on obtient :

$$\frac{C}{SO_3} = 4,25 \times \frac{8,65}{7,98} = 4,6$$

La composition limite expérimentale a pour valeur $C_{4,7}SO_3$. Un calcul analogue peut être effectué avec les différentes variétés allotropiques du réactif ou à partir de sa densité à l'état liquide ou solide.

3) Préparation de l'acide et de l'anhydride sélénique

L'acide sélénique provient de l'oxydation par l'eau oxygénée 110 volumes, d'une solution aqueuse d'anhydride sélénieux. La solution est concentrée par distillation sous pression réduite puis deshydratée dans un dessiccateur à anhydride phosphorique. Le liquide huileux cristallise sous forme de paillettes blanches.

L'anhydride sélénique est obtenu par déshydratation sous pression réduite par de l'anhydride phosphorique.

Afin d'effectuer toutes les opérations à l'abri de l'humidité nous avons modifié progressivement l'appareillage et abouti à un montage analogue à celui proposé par Matveenkov (34). Le trioxyde de sélénium (37) bidistillé est recueilli en ampoules scellées.

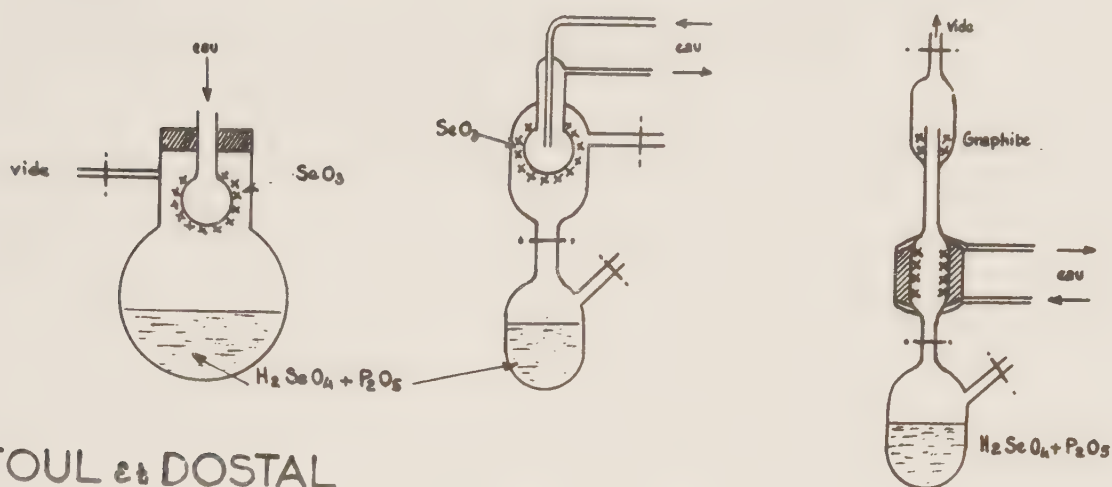
4) Préparation du trioxyde de tellure

L'acide tellurique est préparé selon le schéma réactionnel :



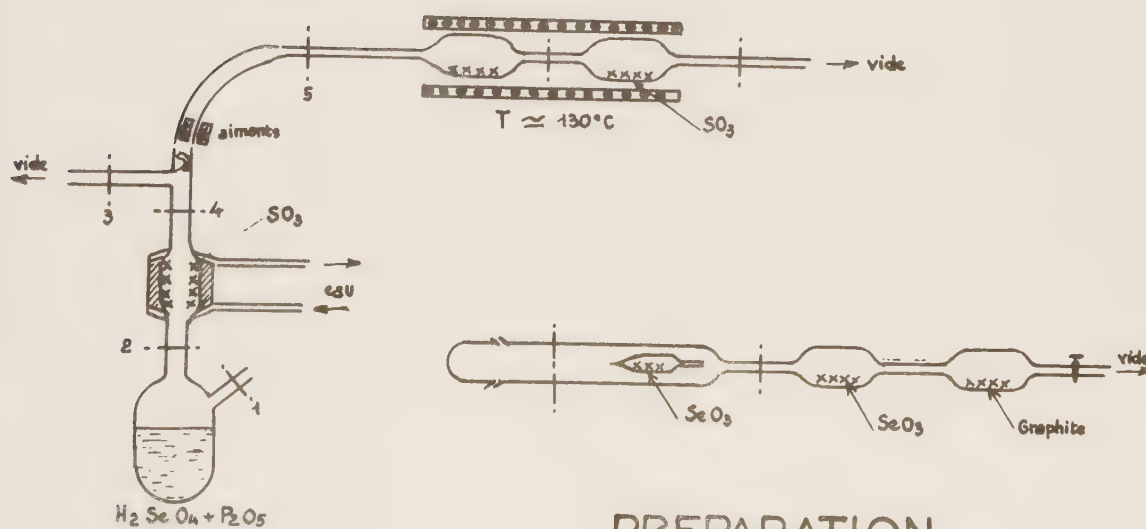
L'acide $HClO_3$ provient d'une solution préparée à partir de $Ba(ClO_3)_2$ et d'acide sulfurique dilué. L'acide tellurique est concentré par évaporation puis refroidi dans la glace où il recrystallise sous forme d'une poudre blanche. Après lavage et recrystallisation, l'acide se présente sous forme de grands cristaux. Par chauffage à $300^\circ C$, ces cristaux se transforment en une poudre jaune amorphe (35). Il existe une variété allotropique (36) mais qui est, d'après la littérature, moins réactive que la précédente. Au cours de nos expériences, nous n'avons utilisé que la variété amorphe.

PREPARATION DU TRIOXYDE DE SELENIUM



TOUL & DOSTAL

PROTOTYPES



MATVEENKO

PREPARATION
DES COMPOSÉS
GRAPHITE SeO_3

ANNEXE V

1) Préparation de l'acide perchlorique anhydre HClO_4

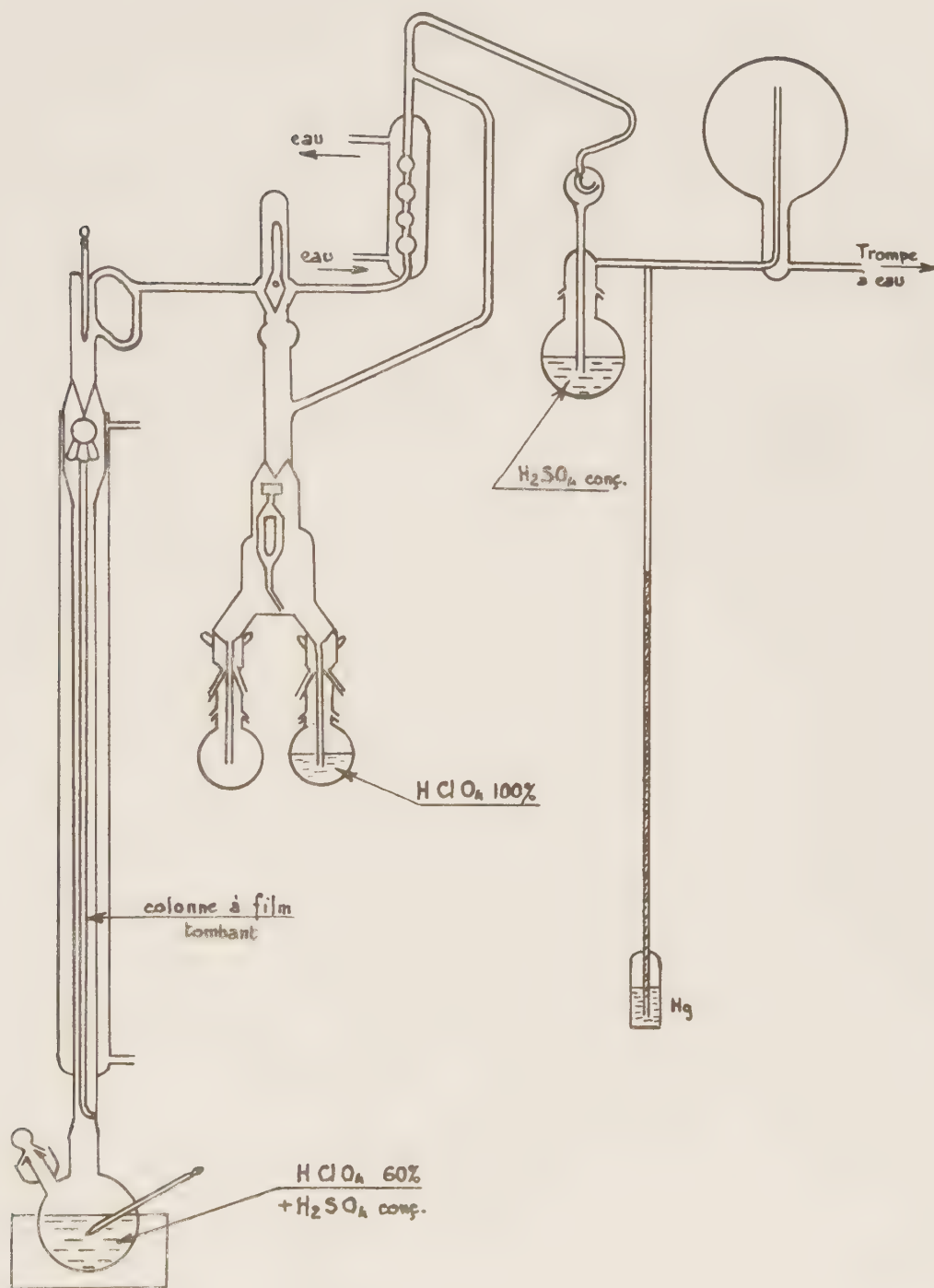
L'acide perchlorique est préparé par distillation sous pression réduite d'une solution d'acide sulfurique concentré et d'acide perchlorique à 70 %, selon la méthode de Mascherpa (18). La rectification est effectuée dans une colonne à film tombant sous une pression de 70 torrs ; sous cette pression, l'acide pur bout à 43°C (schéma p. 128). L'acide rectifié doit être utilisé rapidement ; on peut le conserver quelques heures au congélateur dans des flacons rodés lubrifiés avec un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10}$ (résidu de la préparation de SO_3).

2) Préparation de l'anhydride perchlorique Cl_2O_7

Les vapeurs d'acide perchlorique rectifié sont entraînées par un courant d'air desséché dans des barboteurs à acide sulfurique et des colonnes à anhydride phosphorique, avec un débit de 400 l par minute. La déshydratation de l'acide est effectuée selon la méthode de Pavia (20) dans un tube de verre garni d'anhydride phosphorique pur ; l'anhydride perchlorique est condensé dans la carboglace (schéma p. 130). Il est transféré dans un appareil similaire comportant un tube en U dans lequel on peut suivre la variation d'épaisseur d'un cylindre de pyrographite.

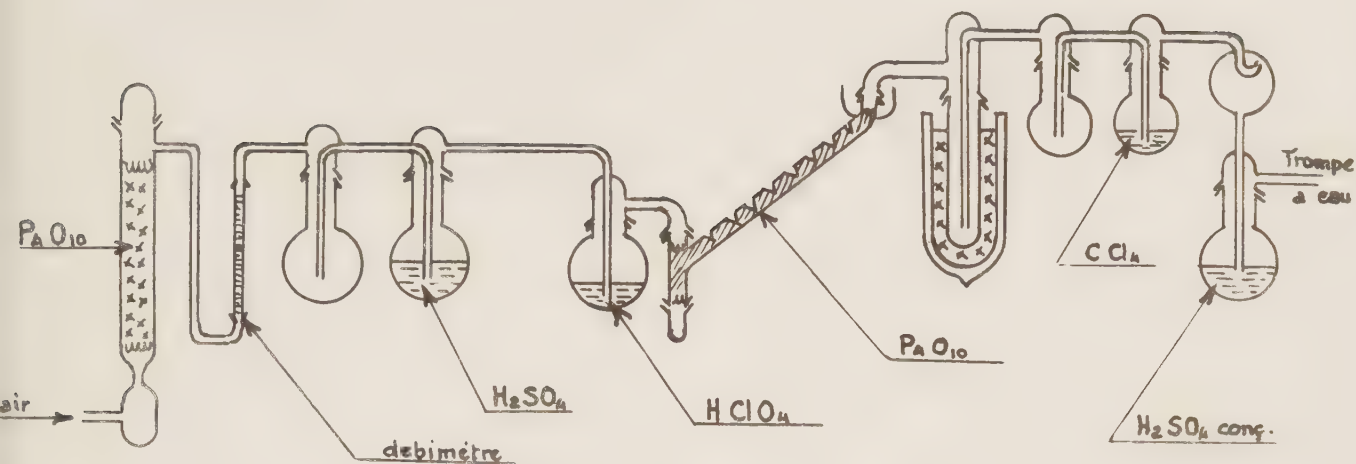
PREPARATION DE HClO_4 ANHYDRE

Selon G. MASCHERPA



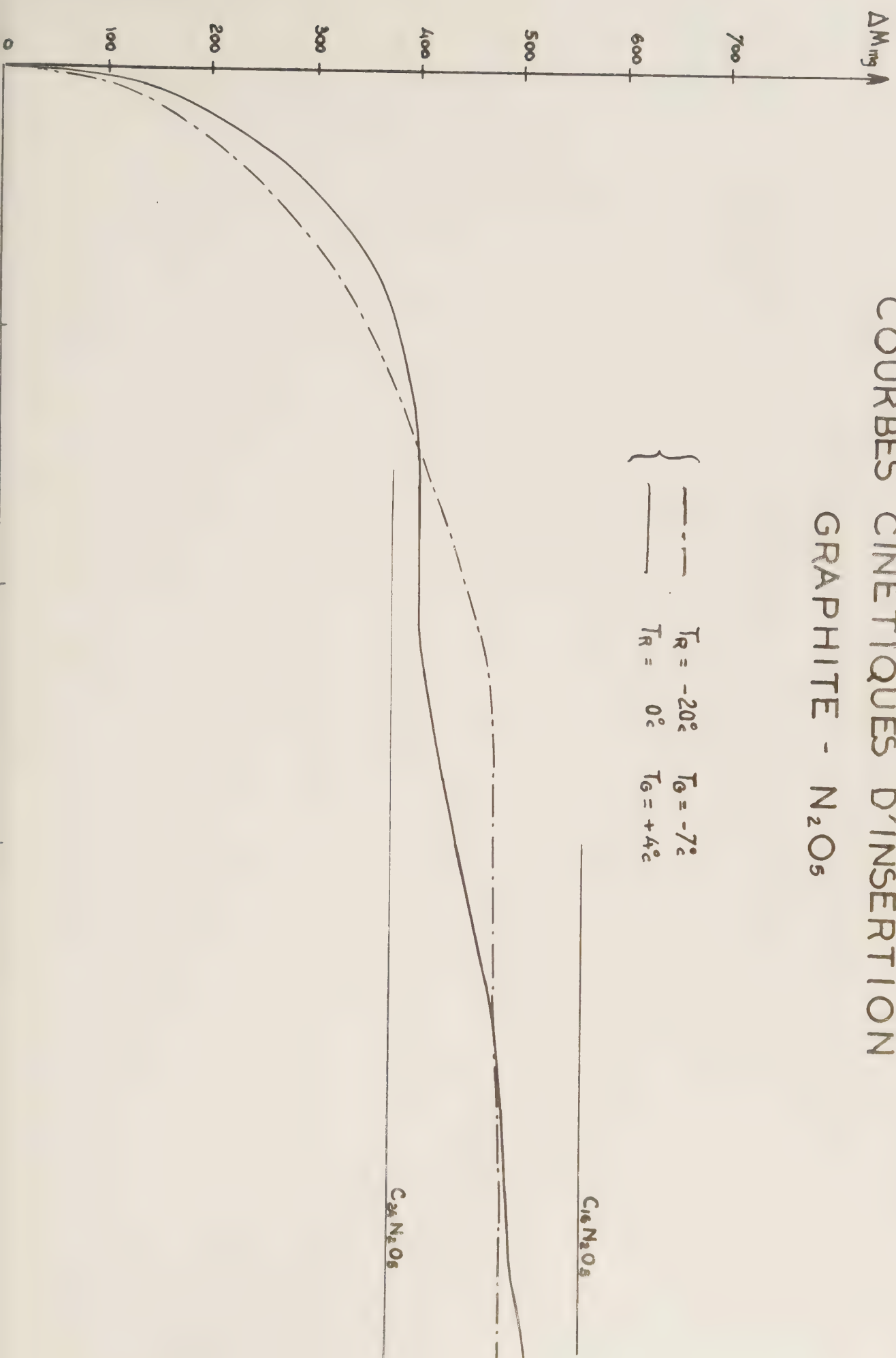
PREPARATION DE Cl_2O_7 ANHYDRE

Selon A. PAVIA



COURBES CINETIQUES D'INSERTION GRAPHITE - N₂O₅

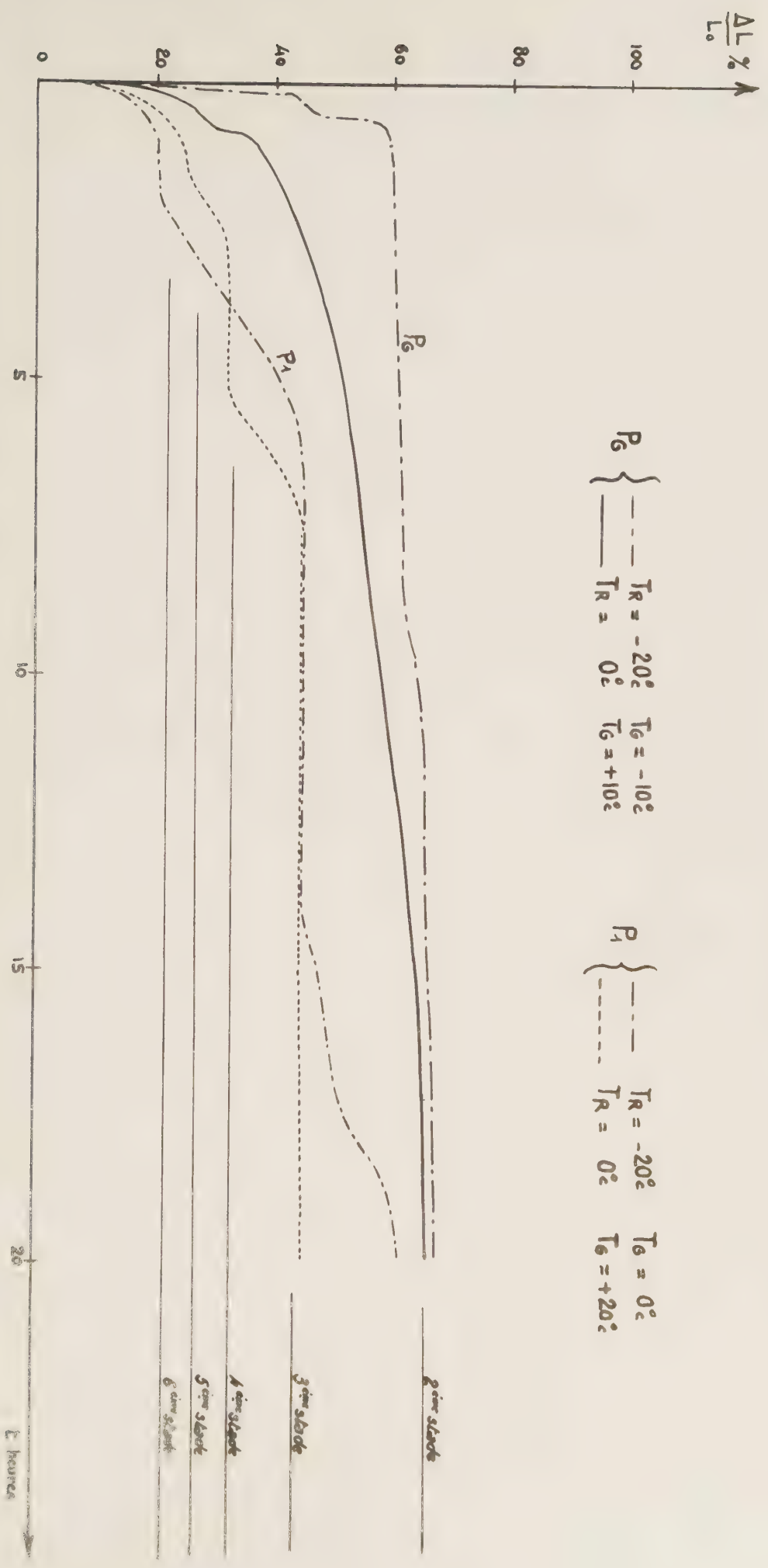
$\left\{ \begin{array}{ll} \text{---} & T_R = -20^{\circ} \\ \text{---} & T_R = 0^{\circ} \\ \text{---} & T_R = +4^{\circ} \end{array} \right.$



COURBES CINETIQUES DE DILATATION PYROGRAPHITE - N₂ O₅

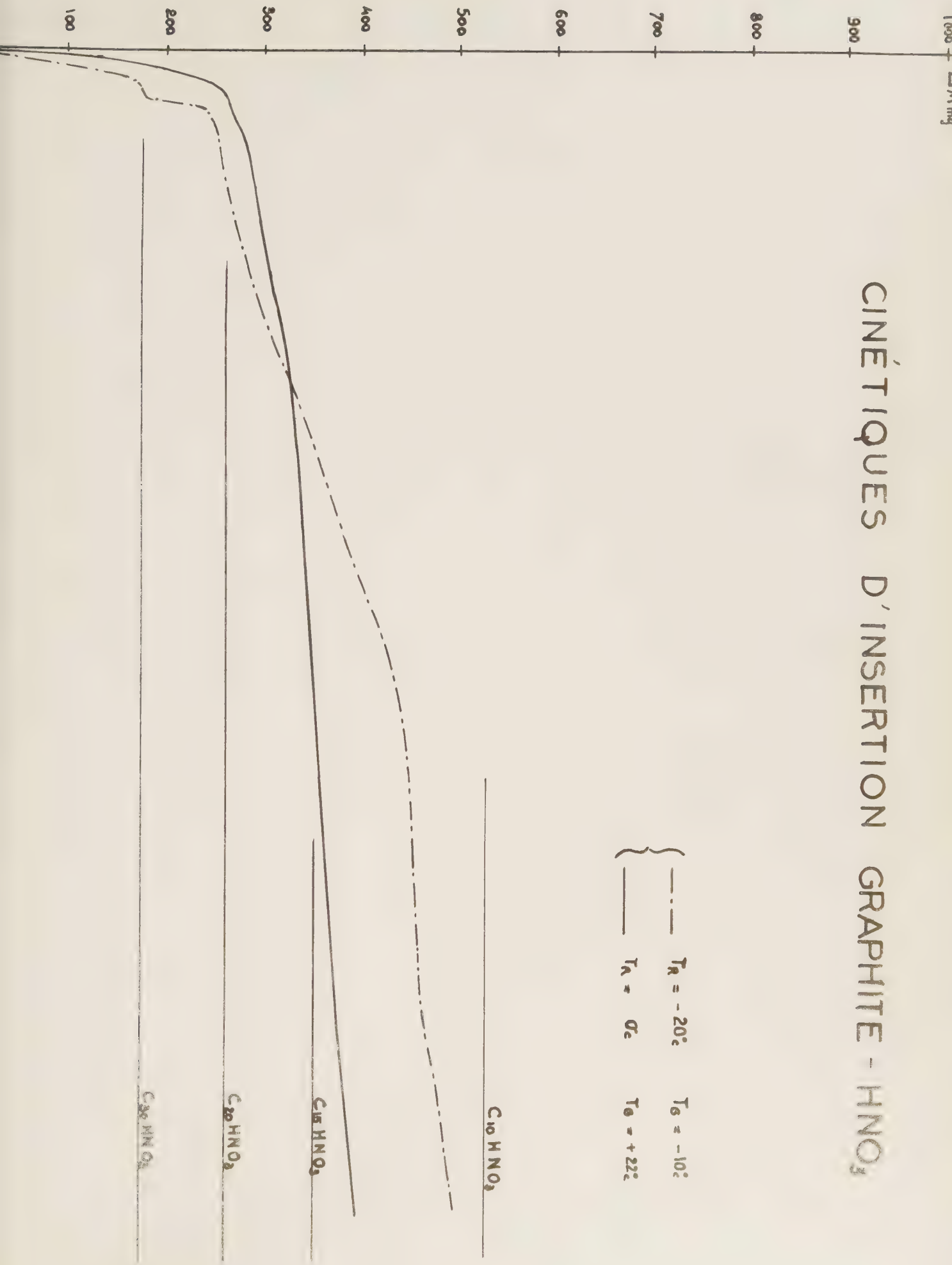
P_6 { --- $T_R = -20^\circ$ $T_G = -10^\circ$
 --- $T_R = 0^\circ$ $T_G = +10^\circ$

P_1 { --- $T_R = -20^\circ$ $T_G = 0^\circ$
 --- $T_R = 0^\circ$ $T_G = +20^\circ$

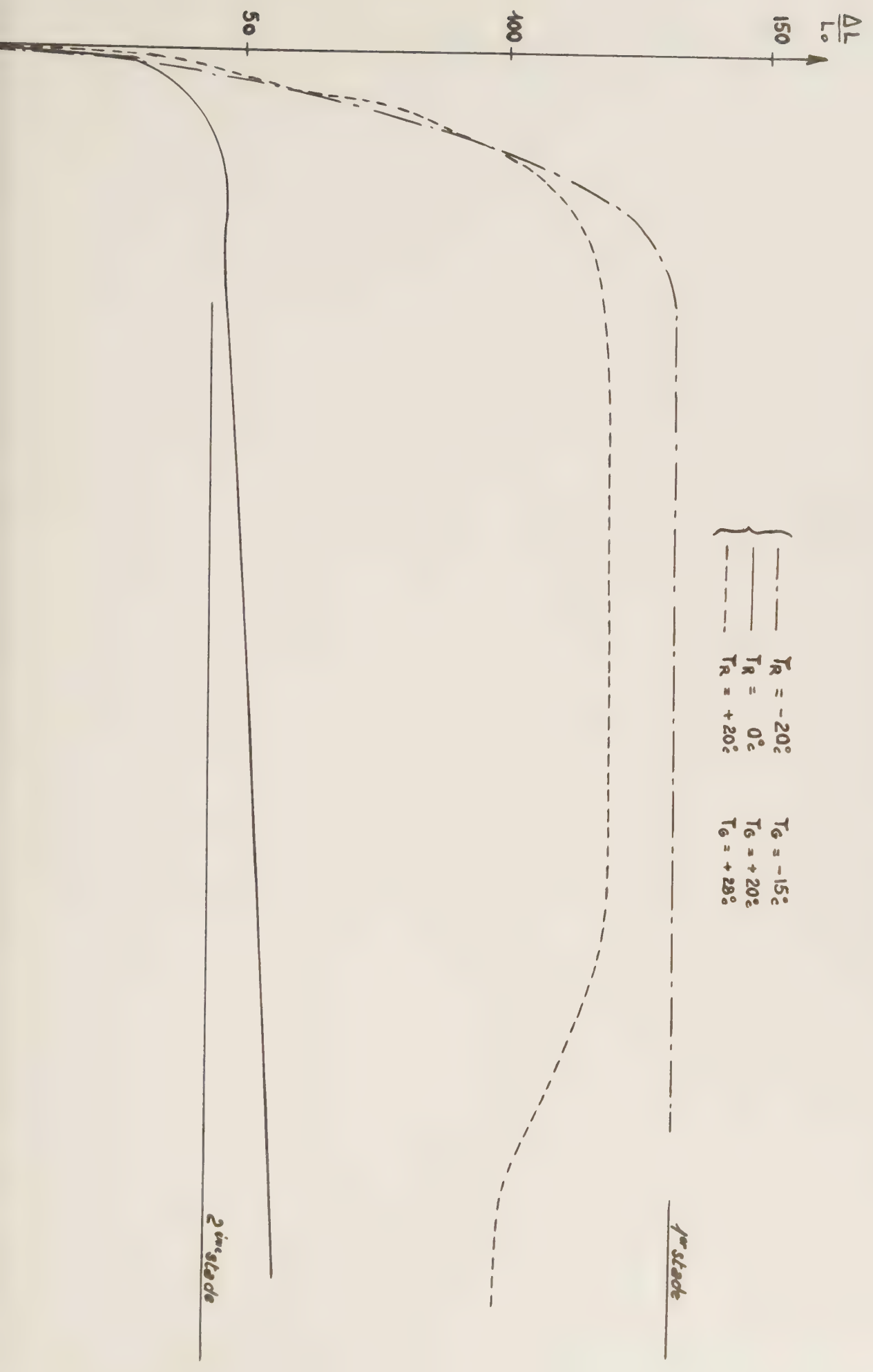


CINÉTIQUES D'INSERTION GRAPHITE - HNO_3

$\left\{ \begin{array}{ll} \text{---} & T_R = -20^\circ\text{C} \\ \text{---} & T_R = \sigma_c \end{array} \right. \quad \begin{array}{ll} T_S = -10^\circ\text{C} \\ T_S = +22^\circ\text{C} \end{array}$

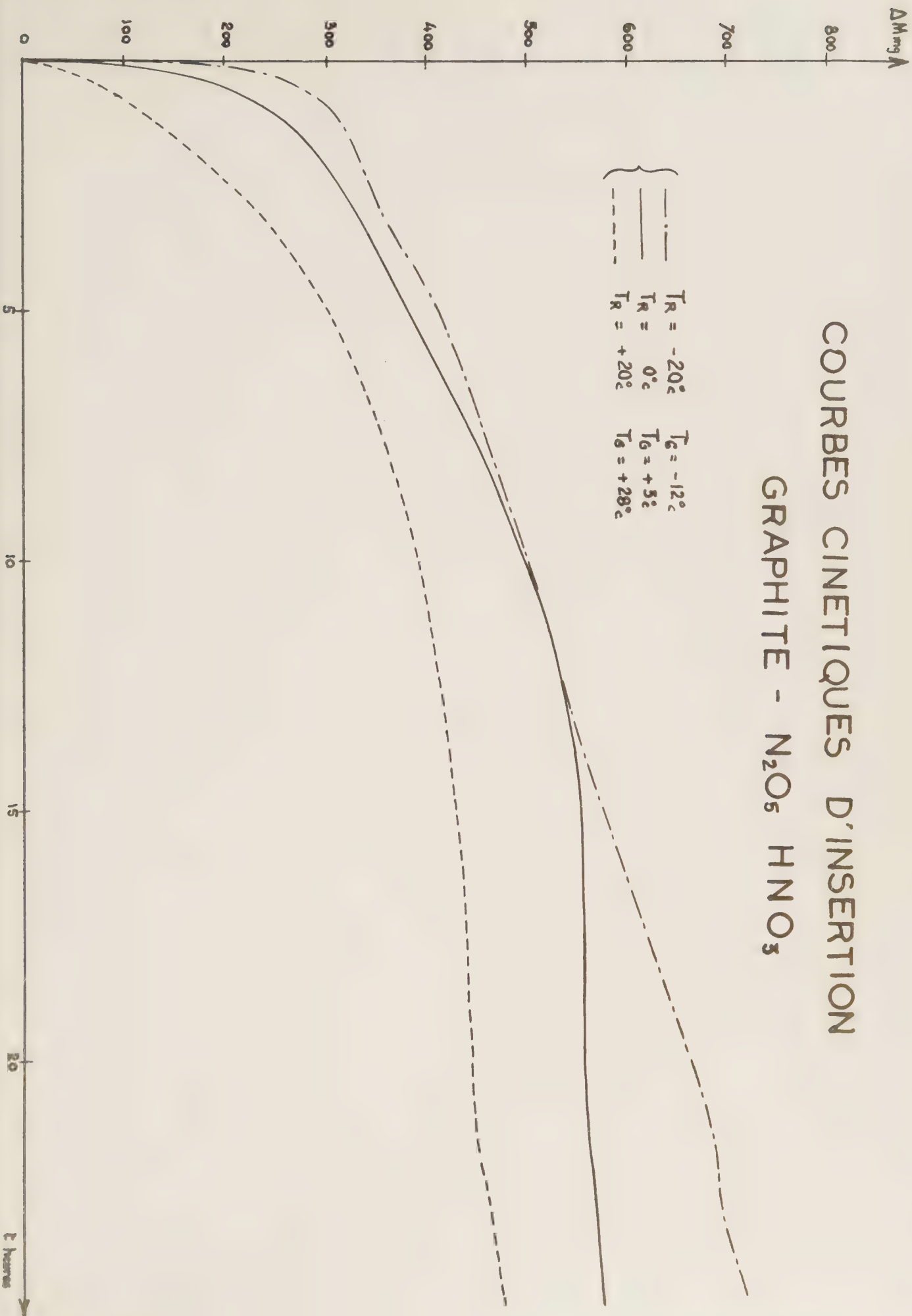


COURBES CINÉTIQUES DE DILATATION PYROGRAPHITE - HNO_3

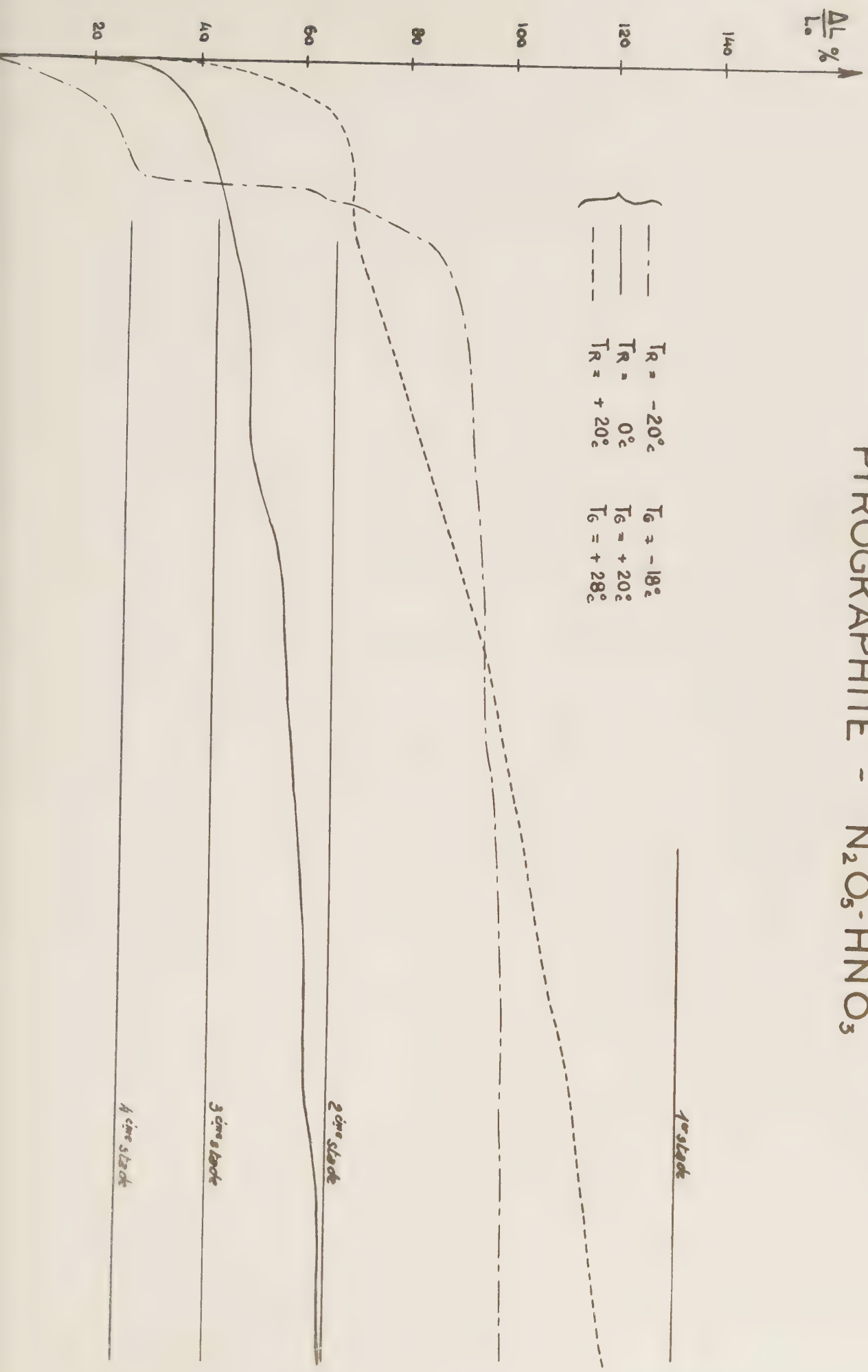


COURBES CINÉTIQUES D'INSERTION GRAPHITE - N_2O_5 HNO_3

$\text{---}\cdot\text{---}$	$T_R = -20^\circ\text{C}$	$T_G = -12^\circ\text{C}$
---	$T_R = 0^\circ\text{C}$	$T_G = +5^\circ\text{C}$
---	$T_R = +20^\circ\text{C}$	$T_G = +28^\circ\text{C}$



COURBES CINÉTIQUES DE DILATATION PYROGRAPHITE - N₂O₅-HNO₃



- BIBLIOGRAPHIE -

1) LES CARBONES T. II

par le Groupe Français d'Etude des Carbones, Ed. Masson, 1965

2) R.C. CROFT

Austral. J. Chem. 1956, 9, 184

3) G.R. HENNIG

J. Chem. Phys. 1951, 19, 7, 922

Nucl. Sc. Eng. 1965, 21, 34

J. Chem. Phys. 1965, 43, 4, 1201

4) J.G. HOOLEY

Canad. J. Chem. 1962, 40, 745

5) A.R. UBBELHODE

J. Sci. Inst. 1967, 44, 645

Carbon, 1968, 6, 177

Proc. Roy. Soc. 1969, 309, 297

A.R. UBBELHODE, M.J. BOTTOMLEY, G.S. PARRY, D.A. YOUNG
J. Chem. Soc. 1963, 5674

A.R. UBBELHODE, D.E. NIXON, G.S. PARRY
Proc. Roy. Soc. 1966, 291, 324

A.R. UBBELHODE, I.L. SPAIN, D.A. YOUNG
Phil. Trans. Roy. Soc. 1967, 262, 345

6) W. RUDORFF, U. HOFMANN

Zeit Anorg. Allgem. Chem. 1938, 238, 1

W. RUDORFF

Zeit Physik Chem. 1940, 45, 42

7) N. PLATZER

Bull. Soc. Chim. Fr. 1961, 1177

8) H. FUZELLIER, A. HEROLD, M. BAGOUIN
C.R. Acad. Sc. 1966, 262, 1074

H. FUZELLIER, A. HEROLD
C.R. Acad. Sc. 1968, 267, 607
C.R. Acad. Sc. 1973, 276, 1287

H. FUZELLIER
Thèse 3e Cycle, 1967, Nancy

9) L. COUTAREL
Thèse 3e Cycle, 1964, Paris

10) S. ARONSON, S. LEMONT, J. WEINER
Inorg. Chem. 1971, 10, 1296

11) A. HEROLD
Bull. Soc. Chim. Fr. 1955, 999

12) L.M. FERRIS
J. Chem. Eng. Data, 1964, 9, 3, 387

13) B. CARTON
Thèse Nancy, 1971

14) M. COLIN
Thèse Nancy, 1970

15) J. MELIN
Thèse 3e Cycle, Nancy, 1970

16) A. LEPARLIER
Thèse 3e Cycle, Nancy, 1971

17) B. BACH, J.M. THOMAS
Conférence Carbon, Baden Baden, 1972

18) G. MASCHERPA
C.R. Acad. Sc. 1961, 252, 1800

- 19) M.J. BOTTOMLEY
Thèse Londres, 1965
- 20) A. PAVIA
C.R. Acad. Sc. 1965, 261, 5118
- 21) A. THOMY, M. MATECHI, X. DUVAL
Carbon, 1971, 9, 5, 587
- 22) W. SMITH, L.E. LINE, W.A. BELL
J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 4964
- 23) F. D'ARCOLLIERES
Thèse 3e Cycle, 1971, Bordeaux
- 24) E.A. KMETO
J. Chem. Phys. 1953, 21, 12, 2152
- 25) H.P. BOEHM, J.N. MEUSSDOERFFER
Carbon, 1971, 9, 521
- 26) P. VIPISE
Thèse Montpellier, 1969
- 27) H. GERDING, G. HOERMANN
Z. Physik Chem. 1937, 35, 216
- 28) G. FURDIN, C. ZELLER
C.R. Acad. Sc. 1972, 275, 717
- 29) Y. HISHIYAMA, A. ONO, M. INAGAKI, T. TSUZUKI
Japan, J. Appl. Phys. 1969, 8, 10, 1189
- 30) A. POTIER
Thèse Toulouse, 1954

- 31) L. HACKSPILL, J. BESSON
Bull. Soc. Chim. Fr. 1949, 16, 479
- 32) P. REMY-GENNETE
700 Expériences de cours de chimie, P.U.F. 1962
- 33) TRAITE DE CHIMIE MINERALE, T. XIII
P. Pascal, Ed. Masson
- 34) MATVEENKO et ALYAMOVSKII
Izvest. Sibir. Otdil. Akad. Nauk. SSSR, 1960, 11, 77
- 35) W.A. DUTTON, W.C. COOPER
Chem. Rev. 1966, 66, 6, 657
- 36) D. DUMORA, P. HAGENMULLER
C.R. Acad. Sc. 1968, 266, 276
- 37) K.N. MOCHALOV, S. KONDRATEV, G.I. BLAGOVESHCHENSHAYA, E.E. SIDOROVA
Doklady Akadem. Nauk. SSSR, 1966, 167, 361
- 38) SMITS et SCHOENMAKER
J. Chem. Soc. 1926, 1108
- 39) J. MORET, M. MAURIN
C.R. Acad. Sc. 1968, 266, 708

